



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Química e Ingeniería Química
Unidad de Posgrado

**Modelamiento y simulación de sistemas reaccionantes
complejos en fase heterogénea**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Ingeniería
Química

AUTOR

José Saúl ORBEGOSO LÓPEZ

ASESOR

Rubén Alfredo PALOMINO INFANTE

Lima, Perú

2016



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Orbegoso, J. (2016). *Modelamiento y simulación de sistemas reaccionantes complejos en fase heterogénea*. [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química, Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

(Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA)

FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA

Calle Germán Amezaga N° 375 - Ciudad Universitaria, Telefax: (00-51-1) 452-0505 / 619-7000 anexo 1204 - Lima 1 -
"AÑO DE LA CONSOLIDACIÓN DEL MAR DE GRAU"

UNIDAD DE POSGRADO ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS DE GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER

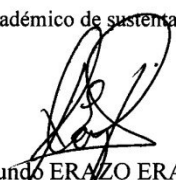
A los veintitrés días del mes de junio del año dos mil dieciséis, a las 18:30 horas en el auditorio "Gastón Pons Muzzo" de la Facultad de Química e Ingeniería Química, se reunió el Jurado Examinador de Tesis presidido por el Dr. Joaquín Reinaldo LOMBIRA ECHEVARRÍA, el Dr. Raymundo ERAZO ERAZO, el Mg. Manuel Eduardo OTINIANO CÁCERES, el Mg. Eder Clidio VICUÑA GALINDO y el Mg. Rubén Alfredo PALOMINO INFANTE, para calificar la sustentación de la tesis titulada "MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE SISTEMAS REACCIONANTES COMPLEJOS EN FASE HETEROGÉNEA", presentado por el Ing. José Saúl Orbegoso López para optar el Grado Académico de Magister en Ingeniería Química.

Hecha la exposición y absueltas las preguntas formuladas por el jurado, éste acordó la siguiente calificación de acuerdo a lo establecido por el Art. 61 del Reglamento General de Estudios de Posgrado, aprobado por R.R. N° 00301-R-09 del 22 de enero de 2009.


BUENO (16)


Habiendo sido aprobada la sustentación de la tesis, el Jurado recomendó que la Facultad proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magister en Ingeniería Química, al Sr. José Saúl ORBEGOSO LÓPEZ.

El acto académico de sustentación concluyó a las 8:45 horas.


Dr. Raymundo ERAZO ERAZO
Miembro


Mg. Manuel Eduardo OTINIANO CÁCERES
Miembro


Mg. Rubén Alfredo PALOMINO INFANTE
Asesor


Mg. Eder Clidio VICUÑA GALINDO
Miembro


Dr. Joaquín Reinaldo LOMBIRA ECHEVARRÍA
Presidente

Dedicada a:

- ✓ *Los Doctores Serge Raynaud de la Ferrière y David J. Ferríz Olivares, por sus preclaros conceptos y por su invaluable guía.*
- ✓ *Mis hijas Leonor, Arihana, mis hijos y mi familia.*
- ✓ *Mis amigos y colegas de toda la vida, con quienes compartí los más gratos momentos académicos de cada día*

Agradecimiento a:

- ✓ *Mi asesor científico y académico, Dr. Rubén Alfredo Palomino Infante, por su singular identidad con los Principios de la Ingeniería Química, y su invaluable capacidad investigativa y moral.*
- ✓ *La Universidad Nacional Mayor de San Marcos, por brindarme la oportunidad de participar de la Academia.*
- ✓ *A las autoridades de la Unidad de Post Grado, en la persona del Dr. Alberto Garrido Schieffer; de la Facultad de Química e Ingeniería Química; a mis Profesores, a quienes guardo mi expresa admiración y grato recuerdo; a la Secretaria de la UPG Sra. María Ramírez, y al personal Administrativo y de la Biblioteca especializada, por el apoyo brindado.*

INDICE GENERAL

Capítulo	Contenidos	Página
	Resumen	01
	Abstract	02
	INTRODUCCIÓN	04
	1.1.Situación Problemática	04
	1.2.Formulación del Problema	05
	1.3.Justificación Teórica	05
1	1.4.Justificación Práctica	06
	1.5.Objetivos	07
	1.5.1.Objetivo General	07
	1.5.2.Objetivos específicos	07
	1.6. Hipótesis	07
	1.6.1.Hipótesis general	07
	1.6.3.Hipótesis específica	07
	MARCO TEÓRICO	09
2	2.1.Marco epistemológico de la investigación	09
	2.2.Antecedentes de investigación	10
	2.3.Bases Teóricas	15
	METODOLOGÍA	26
	3.1. Alcances de la Investigación	26
	3.2. Diseño de la investigación	27
	3.3. Población y muestra	28
3	3.4. Definición de variables	29
	3.5. Materiales e instrumentos utilizados	29
	3.6. Procedimientos utilizados para recolectar datos y resguardar la integridad de los integrantes.	29
	3.7. Aspecto estadístico	30
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
4	Estructura del modelo generado	31
	4.1. Análisis, interpretación y discusión de modelos derivados	32

4.2. Análisis y simulación del modelo general formulado	47
4.3. Análisis de otros sistemas complejos	60
4.4. Simulación y discusión de resultados	120
4.5. Pruebas de hipótesis	125
4.6. Presentación de resultados	127
CONCLUSIONES	129
RECOMENDACIONES	129
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131
ANEXOS	146
Anexo 01: Reactor CSTR reacción de van de Vusse	147
Anexo 02: Modelo de la combustión	148
Anexo 03: Reacciones de Fijación del Nitrógeno	150
Anexo 04: Modelo de las reacciones de la respiración humana	154
Anexo 05: Modelo de una red de reacciones monomoleculares	157
Anexo 06: Modelo de sistemas complejos Prater et. al	160
Anexo 07: Modelo de Himmelblau et al.	164
Anexo 08: Modelo de reacciones complejas de pasos irreversibles Prater et al.	165
Anexo 09: Ciclo de fotosíntesis de Calvin	167
Anexo 10: Esquema del proceso industrial del amoníaco	168
Anexo 11: Reactores en serie del proceso de producción de amoníaco	169
Anexo 12: Polimerización	170
Anexo 13: Esquema sintetizado de las reacciones de la respiración	177
Anexo 14: Comparación del método analítico con el método tensorial	178
Anexo 15: Análisis comparativo de data reportada vs data simulada	188

LISTA DE FIGURAS

N°	Imágenes, gráficas y figuras	Página
4.1	Perfil concentración vs tiempo, ácido oléico – alcohol estearílico	35
4.2	Perfil concentración vs tiempo, ácido oléico – alcohol estearílico	35
4.3	Esquema complejo de reacciones competitivas – concurrentes	38
4.4	Esquema serie paralelo de la halogenación industrial del benceno	39
4.5	Esquema serie paralelo de la halogenación del benceno nuevos datos	40
4.6	Esquema de reacción de Wei & Prater	41
4.7	Perfil de los isómeros del butano, de acuerdo a data de Haag & Pines	42
4.8	Malla de camino de reacciones gas natural en circuito	43
4.9	Sistema de reacciones elementales reversibles	44
4.10	Perfil de reacciones competitivas de equilibrio reversible	45
4.11	Perfil de concentraciones vs tiempo, modelo Denbigh	46
4.12	Perfil concentración vs. Tiempo, irreversibles equilibrio intermedio	48
4.13	Perfil concentraciones vs tiempo, datos tabla 4.12	54
4.14	Perfil concentración vs tiempo sistema reversibles complejo	60
4.15	Graficas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), ecs. (4.22) a (4.33)	70
4.16	Perfil de concentraciones de A y B vs tiempo adimensional	72
4.17	Perfil de temperatura adimensional vs longitud del reactor	73
4.18	Perfiles de estabilidad en CSTR reacción van de Vusse	76
4.19	Dinámica del caos con datos originales	80
4.20	Dinámica del caos, curvas original y modificada	81
4.21	Dinámica del caos, curvas original y modificada condición inicial	81
4.22	Gráfica de respuestas $x(t)$ a cambios pequeños	82
4.23	Respuestas a condiciones iniciales de Lorenz en $x(t)$, $y(t)$ y $z(t)$	83
4.24	Respuestas a condiciones modificadas de Lorenz en $x(t)$, $y(t)$ y $z(t)$	83
4.25	Respuestas a modificaciones pronunciadas (b)	84
4.25a	Respuestas a modificaciones pronunciadas	85
4.25b	Respuestas a modificaciones pronunciadas	85
4.26	Velocidades de cambio poblacional	92
4.27	Lotka – Volterra (predador – presa)	92
4.28	Lotka – Volterra (predador – presa I)	93

4.29	Lotka – Volterra (predador – presa II)	93
4.30	Reacciones de Belousov – Zhabotinsky	98
4.31	Ciclo de una reacción catalizada por una enzima	99
4.32	Perfil concentración enzima – sustrato – producto	104
4.33	Esquema de la gluconeogénesis	113
A1. 1	Reactor tanque de agitación continua (CSTR)	146
A5.1	Diagrama triangular del sistema de Wei & Prater	157
A6.1	Perfiles de concentración vs tiempo para sistemas complejos	163
A6.2	Perfiles de concentración - equilibrio	163
A9.1	Ciclo de fotosíntesis de Calvin	167
A10.1	Diagrama simplificado de la producción de amoníaco	168
A11.1	Reactores en serie del proceso de obtención de amoníaco	169
A12.1	Esquema general de la polimerización del ABS	176
A13.1	Esquema sintetizado de las reacciones de la respiración	177

NOMENCLATURA

Símbolo

A_i	: Componente i.
k_{ji}	: Coeficiente cinético de las especies k para las reacciones j hasta i.
a_i^*	: Coeficiente estequiométrico de i en el equilibrio.
<i>E.D.</i>	: Ecuación diferencial.
<i>E.D.O.</i>	: Ecuación diferencial ordinaria.
<i>EDDP</i>	: Ecuación diferencial con derivadas parciales.
<i>EE</i>	: Estado estacionario
S_1	: Sustrato.
S_2	: Enzima.
S_3	: Complejo.
S_4	: Producto.
k_p'	: Coeficiente aparente de velocidad de propagación.
K_c	: Constante de equilibrio de agregados cruzados.
k_c	: Coeficiente velocidad de propagación agregados cruzados iniciador - polímero.
K_d	: Constante de equilibrio de los agregados de iniciador.
k_i	: Coeficiente de velocidad de iniciación de iniciador disociado.
k_{ic}	: Coeficiente velocidad de iniciación agregados cruzados iniciador - polímero.
k_{is}	: Coeficiente de velocidad de iniciación de agregados de iniciador.
K_p	: Constante de equilibrio de los agregados de polímero.
k_s	: Coeficiente de velocidad de propagación de agregados de polímero.
<i>M</i>	: Monómero o su concentración.
M_n	: Peso molecular promedio en número.

M_w	: Peso molecular promedio en peso.
M_z	: Peso molecular promedio z.
r_c	: Relación de reactividad k_c/k_i .
R_i	: Velocidad de iniciación.
r_{ic}	: Relación de reactividad k_{ic}/k_i .
r_{is}	: Relación de reactividad k_{is}/k_i .
R_p	: Velocidad de propagación, $\text{dm}^3/\text{mol.hr}$.
TR	: Tiempo de residencia, 1/min.
r_s	: Relación de reactividad k_s/k_i .
t	: Tiempo, seg.
X	: Conversión de monómero.
x	: Conjunto de variables de entrada de un modelo.
y	: Conjunto de variables de salida de un modelo.
Y	: Conjunto de variables simuladas.
U	: Coeficiente de transferencia de calor, $\text{W/m}^2.\text{K}$
U^*	: Coeficiente adimensional de transferencia de calor
v_i	: Velocidad del fluido, m/s
x	: Coordenada de longitud en la dirección del flujo, m
z	: $(x(L))$ longitud adimensional del reactor
K	: $\{k_i/k_r = \exp[\gamma(1-1/\theta)]\}$ constante adimensional de velocidad de reacción

Símbolos griegos

α_i : Tasa de crecimiento de las presas.

β : Tasa de eliminación de las presas por predadores.

δ : Tasa de crecimiento de predadores.

$\delta_{n,m}$: Delta de Kronecker.

Γ_i : $\left(\frac{C_i}{C_{ir}}\right)$ concentración adimensional de referencia al valor actual de los reactantes al estado estacionario de la reacción a la máxima capacidad del reactor.

η : viscosidad del fluido, kg/m.s

$\eta\theta$: (T/T_r) temperatura adimensional del fluido

$\eta\theta_w$: $\left(\frac{T_w}{T_t}\right)$ temperatura adimensional de la pared del reactor

$\eta\theta_0$: $\left(\frac{T_0}{T_t}\right)$ temperatura adimensional de entrada al reactor

λ_{ax} : coeficiente de dispersión de calor, W/m.K

ρ : Densidad del fluido, kg/m³

σ : Tiempo adimensional ($v_r t/L$)

RESUMEN

En este trabajo, se ha utilizado el modelamiento de los sistemas reaccionantes complejos lineales, utilizando un esquema de reacciones complejas idealizadas, el cual ha sido sometido a condiciones diversas, de tal modo que se han generado topologías diferentes que se analizaron a la luz de la teoría espacio – tensorial, sobre la base de trabajos preliminares del espacio afin n -dimensional, partiendo del teorema de Cayley – Hamilton, de cuatro dimensiones, $n = 4$, que tiene especial importancia en la teoría de la relatividad de Einstein; el concepto espacio – tiempo de Lorenz – Minkowski, etc., entre otros, referidos al tratamiento tensorial, y particularmente al trabajo de Palomino et al. al referido a un sistema de reacciones complejas (2009). Se pretende integrar los fundamentos de la ingeniería de las reacciones químicas, tanto desde el punto de vista teórico como de sus aplicaciones y proyecciones a modelos industriales, ambientales, enzimáticos y otros. Así, se pudo verificar la versatilidad del método seguido, de cara a sus aplicaciones, para una variedad de aplicaciones.

El análisis tensorial de los sistemas reaccionantes complejos lineales, se aborda utilizando el modelamiento matemático, los métodos numéricos y la simulación, con el propósito de visualizar el comportamiento de las variables de tales sistemas.

En el modelo ideal, se han asignado valores a los k_{ij} y bajo restricciones convenientes, se obtuvieron topologías coincidentes con modelos clásicos y actuales, como los de Wei & Prater (1962), van de Vusse (1964), Himmelblau (1967), Prater Silvestri & Wei (1967), Morrison (1991), Barnsley (1988), Lorenz (1993), Michaelis & Menten (1913), Rivero & Herrera (2008), Harper (1971), Villavicencio (1999), Aristizábal et al. (2006), Pisabarro (2009), Verwijs et al. (1995), García & García (2000), entre otros.

Resolviendo los modelos arriba indicados, el análisis de los sistemas complejos fue direccionado y presentado en la forma gráfica para su posterior discusión.

Palabras clave: modelamiento, simulación, sistemas, reaccionantes, complejo, fase, heterogéneo, lineales.

ABSTRACT

In this work, we have modeled linear complex reaction systems using an idealized reaction, which has been subjected to restrictions, so that different topologies were generated which were analyzed in the light of the tensor space theory, based on preliminary work of n-dimensional affine space, the Cayley – Hamilton theorem, four-dimensional, $n = 4$, which is particularly important in the Theory of Relativity of Einstein; the space time concept of Lorenz – Minkowski, among others, particularly the work of Palomino et al, referred to a system of complex reactions (2009) space has been used to integrate the fundamentals of chemical reaction engineering, both from the theoretical point of view and its applications and industrial projections, environmental, enzymatic and other models, in the scope of tensorial analysis. Thus it was possible to verify the versatility of the method, shown both in ideal cases and cases found in the literature with varying degrees of application.

Tensorial analysis of the linear complex reaction systems, is addressed using mathematical modeling, numerical methods and simulation, in order to visualize here the behavior of the variables of such systems.

In the ideal model, we have assigned values to k_{-ij} and under suitable constraints. A variety of matching complex reactions were found, such as Wei & Prater (1962), van de Vusse (1964), Himmelblau (1967), Prater Silvestri & Wei (1967), Morrison (1991), Barnsley (1988), Lorenz (1993), Michaelis & Menten (1913), Rivero & Herrera (2008), Harper (1971), Villavicencio (1999) Aristizabal et al. (2006) Pisabarro (2009), Verwijns et al. (1995), Garcia & Garcia (2000), among others.

Solving the above indicated models, the analysis of the complex systems was addressed and presented in graphical form for further discussion.

Keywords: modeling, simulation, systems, reagents, complex, phase, heterogeneous, linear

TABLAS

Tabla N°	Contenido	Página
4.1	Coefficientes cinéticos y condiciones iniciales para obtención de alcohol esteáricos por hidrogenación del ácido oléico	35
4.2	Nuevos coeficientes cinéticos de velocidad para reacciones reversibles concurrentes	37
4.3	Coefficientes cinéticos de velocidad para reacciones serie paralelo	38
4.4	Nuevos coeficientes cinéticos de velocidad de reacción para benceno	39
4.5	Coefficientes cinéticos de velocidad para reacciones triangulares reversibles	40
4.6	Coefficientes cinéticos de Haag & Pines para isómeros del buteno	41
4.7	Coefficientes cinéticos para el circuito de gas natural	42
4.8	Coefficientes cinéticos para reacciones elementales reversibles	44
4.9	Coefficientes cinéticos para reacciones complejas reversibles	45
4.10	Coefficientes cinéticos de reacciones complejas irreversibles	46
4.11	Coefficientes cinéticos para el modelo ideal y sus condiciones iniciales	47
4-12	Coefficientes cinéticos modificadas para el modelo generado	54
4.13	Coefficientes cinéticos para modelo de Prater, Silvestri y Wei	59
4.14	Condiciones iniciales y de frontera del sistema de NH_3	63
4.15	Valores de los parámetros estimados y coeficientes de reacción $\Delta\theta_{adr} = 0.34$ y $\omega_h = 11.76$	65

4.16	Flujos de A y B vs tiempo adimensional	69
4.17	Parámetros del reactor CSTR	71
A12.1	Parámetros de reacción de polimerización	174
A12.2	Parámetros de operación al estado estacionario	174
A12.3	Variables para linearización	174

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. *SITUACIÓN PROBLEMÁTICA*

Las reacciones complejas constituyen en la Ingeniería de las Reacciones uno de los temas que siguen generando investigaciones y áreas de desarrollo, ocupando un lugar privilegiado en el mundo académico, investigativo e industrial, a partir de lo cual se han planteado y se sigue formulando diversas alternativas de solución, con variado uso de instrumentos matemáticos, tecnología y software.

Los sistemas reaccionantes complejos constituyen parte de la naturaleza esencial y natural de muchos de los procesos industriales, vitales y ambientales, y las investigaciones alrededor de ello siguen aperturando nuevas fronteras, dentro de lo cual se deben tentar soluciones concretas que permitan la mejor comprensión, operatividad y optimización de los sistemas involucrados.

Por otro lado, una de las limitaciones más saltantes en este campo es la carencia de compendios, catálogos y trabajos que compilen la extensa información condensada asequible y aplicativa, en lo académico e industrial, al nivel de tesis de maestría, por lo que con este trabajo se pretende contribuir ofreciendo un método que puede ser un instrumento de investigación en estas fronteras, el análisis tensorial de los sistemas reaccionantes complejos lineales en fase heterogénea, y a la cual apuntan también otros investigadores.

1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

PROBLEMA PRINCIPAL:

- ✓ ¿Cómo modelar y simular sistemas de reacciones lineales complejas heterogéneas partiendo de una topología general y su aplicabilidad a sistemas heterogéneos?

PROBLEMAS ESPECÍFICOS:

- ✓ ¿Se puede modelar reacciones complejas a partir de una topología general?
- ✓ ¿Es posible obtener resultados coherentes aplicando análisis tensorial a los sistemas de reacciones complejas heterogéneas?

1.3. JUSTIFICACIÓN TEÓRICA:

Los sistemas reaccionantes complejos lineales están lejos de ser resueltos en su totalidad en la actualidad; ello es debido; en parte, a que siguen surgiendo nuevas fronteras que aperturan nuevas oportunidades de investigación, análisis, modelamiento y solución. En la revisión de antecedentes se han verificado algunos sistemas cuyas topologías son referentes para otros, y la mayoría de los libros texto de ingeniería de reacciones químicas siguen usando, con pequeñas variantes, patrones didácticos y ejemplos formulados hace varias décadas.

Por otro lado, durante la revisión de literatura y antecedentes realizada, se ha detectado una escasez de reportes de trabajos similares al abordado aquí, ni existe compilación alguna, por lo que con el presente trabajo se pretende

contribuir al mejor entendimiento de los sistemas reaccionantes complejos lineales, mediante la aplicación del análisis tensorial, el cual podría ser una ayuda complementaria para la enseñanza – aprendizaje durante la formación profesional del ingeniero químico, en el área de la ingeniería de las reacciones químicas.

1.4. JUSTIFICACIÓN PRÁCTICA

En este trabajo se ha abordado la resolución de un sistema de reacción complejo usando el análisis tensorial. Seguidamente, a partir del sistema referido se han estructurado diferentes topologías de reacción, con el propósito de hallar concordancias con modelos clásicos y actuales, acopiando, agrupando, presentando, resolviendo y simulando las diferentes reacciones complejas lineales encontradas en la literatura. Finalmente, se han analizado y discutido los resultados principales del presente estudio.

Para el tratamiento de estos sistemas, se han efectuado simulaciones con los coeficientes reportados por los respectivos investigadores de cada modelo, en el caso de que existiera data, y luego se han redimensionado los coeficientes cinéticos de velocidad de reacción k_{ij} , como parte de la contribución propia al análisis y simulación de sistemas de complejos, pudiendo realizarse las modificaciones necesarias con el fin de tener una perspectiva generalista de solución aplicable a otros modelos, para lo cual se busca identificar las condiciones cinéticas más convenientes. Es así que se dió el tratamiento tensorialmente correspondiente, y posteriormente se simuló con MatLab.

Este trabajo pretende aportar al estudio de las reacciones complejas, en particular aquellas de interés académico, como de aplicaciones industriales, en diverso grado de complejidad.

No es menos relevante señalar el hecho de que se hace uso de herramientas modernas para encarar la simulación de las reacciones complejas, con software

especializado, cuyo licenciamiento sea asequible o libre, tanto en versiones institucionales concurrentes como individualizadas.

Por lo antes referido se puede considerar justificado el desarrollo de la presente investigación, al abordar una gran diversidad de literatura y establecer la línea de base, sobre la cual se funda un modelo generalista, como piedra angular en este estudio, puesto que el estudio de los sistemas reaccionantes complejos actualmente cobra aún mayor vigencia.

1.5. OBJETIVOS

1.5.1. Objetivo general:

Modelar y simular sistemas reaccionantes complejos, usando el análisis tensorial, en fase heterogénea.

1.5.2. Objetivos específicos:

1.5.2.1. Modelar reacciones complejas lineales en fase heterogénea, y reacciones homogéneas, mediante el análisis tensorial

1.5.2.2. Simular los sistemas de reacciones complejas lineales abordados.

1.5.2.3. Analizar la aplicabilidad del método en sistemas de reacciones complejas no lineales en fase heterogénea.

1.6. HIPÓTESIS

1.6.1. HIPÓTESIS GENERAL

La aplicación del análisis tensorial a las reacciones químicas complejas en fase heterogénea, permite la determinación de las invariantes del

tensor de reacción, la formulación de variedades topológicas de interés práctico, y su simulación correspondiente.

1.6.2. HIPÓTESIS ESPECÍFICA

- 1.6.2.1. El análisis tensorial aplicado a los sistemas reaccionantes complejos es un método muy eficiente en la interpretación de su comportamiento.
- 1.6.2.2. La simulación de los sistemas reaccionantes complejos a condiciones iniciales identificadas, permite verificar gráficamente los resultados del cálculo tensorial.
- 1.6.2.3. El análisis de los sistemas reaccionantes complejos permiten verificar la aplicabilidad del método tensorial.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1. MARCO EPISTEMOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN

El avance de la Ingeniería Química, desde la aspiración alquímica hasta la transmutación de los metales pesados hoy en día, han venido de la mano con la evolución de la mecánica y otras ciencias, permitiendo la actual codificación y relación sinérgica con todas las ciencias y la matemática (Austin, 1998).

En el análisis de redes de reacción y sistemas complejos, resulta frecuente hallar gran número de reacciones y/o interacciones de diverso grado y extensión en serie o en paralelo que son difíciles de abordar analíticamente (Belousov, 2000), como clásicamente se estila, para determinar sus etapas elementales.

En la evolución del lenguaje y herramientas matemáticas, la Ingeniería ha encontrado valiosas ayudas que se utilizan cotidianamente para la resolución de los sistemas ecuacionales (Beer & Johnston, 1972). Por ejemplo, el análisis tensorial.

Naturalmente, todo ello se puede reducir a explicaciones de tipo mecánico o a explicaciones en términos análogos a ellas, posibilitando nuevas fronteras para el conocimiento, el avance de la ingeniería química y en general el avance del género humano hacia mejores estándares de vida (Dolan et Al, 1989).

El presente trabajo se orienta hacia la búsqueda de la integración lógica y metodológica del análisis, el modelamiento y la simulación de los sistemas reaccionantes complejos, con un propósito interactivo e interdisciplinario, basados en las leyes de la cinética, la termodinámica, los balances de materia, energía (Hasal & Kudrna, 1986) y las relaciones tensoriales y matemáticas (Verwijs et al, 1992), que permiten mostrar las posibilidades y bondades de la nueva frontera en la ingeniería de las reacciones químicas (Faith & Vermeulen, 1967; Feinberg, 1987; Ferriz, 1976; Fogler, 1999).

2.2. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Diversos investigadores se han abocado a la observación, análisis y formulación de las ecuaciones que representan los sistemas reaccionantes complejos identificados en la naturaleza o en la industria, se han logrado muchas e inesperadas soluciones, utilizando datos cinéticos experimentales, coeficientes estequiométricos, velocidades de reacción, órdenes de reacción y parámetros diversos, para sistemas particulares y, por extensión, para esquemas similares (Higham, 2007, y Westerterp & Wijngaarden, 1992). Gran número de estos intentos han culminado con valiosos aportes para la industria y la vida.

Anteriormente, Wei & Prater (1962) reportaron sus conclusiones acerca de sistemas monomoleculares reversibles, mostrando cómo varía la concentración en la interacción componentes y parámetros cinéticos, haciendo posible la predicción de su comportamiento. Además, el análisis del modelo de la reacción

triangular reversible de los isómeros del isobutano, ha permitido proponer las bases para el comportamiento macroscópico de sistemas más complejos y dinámicos, contribuyendo con ello al análisis termodinámico de sistemas de no equilibrio, y al análisis de sistemas de pseudo acción de masas en catálisis heterogénea.

van de Vusse (1964) puso en discusión el tema selectividad – sensibilidad cinética en reactores de tipo PFR y CSTR, y de un grado intermedio de mezclado (PFR con reciclo), para conducir a una generalización relacionada con la influencia del mezclado sobre la selectividad isotérmica. Es Carberry (1976), quien actualiza en su libro *Chemical and Catalytic Reaction Engineering* el modelo que involucra propiedades de la estabilidad dinámica *input – output* de los reactores de flujo, considerando que las leyes del flujo llevan hacia el control y estabilidad asintótica global o local, con ciertas zonas estimadas explícitamente.

Prater, Silvestri y Wei (1967) abordaron la estructura y análisis de sistemas complejos de primer orden, conteniendo reacciones químicas con pasos irreversibles. Estos sistemas son considerablemente más complejos que los sistemas completamente reversibles, porque el principio del balanceo detallado no puede ser aplicado al sistema entero. Y así, se diversificaron los ensayos y trabajos, yendo desde el análisis vectorial (Aris, 1989), y tensorial hasta aplicaciones infinitesimales y numéricas: García-Ochoa, (1987); Verwijs (1992); Palomino (2009), entre otros.

En el mecanismo químico de la respiración, Harper (1971) mostró el intercambio de dos gases oxígeno y CO_2 , entre el cuerpo y el ambiente, en dos fases de un solo ciclo. En la *primera* los gases son inspirados haciendo contacto con los alveolos pulmonares, y se asume que el intercambio de gases ocurre en concordancia con las leyes de difusión. El gas pasa a través de la membrana e ingresa a la sangre. La *segunda* ocurre por diferencia de presión (o “tensión”) del gas sobre cada lado de la membrana. La “tensión” del CO_2 , como un gas seco (en mm Hg) en el pulmón, está en equilibrio con el ácido carbónico disuelto en la sangre. De manera similar, P_{O_2} (tensión del oxígeno), es la presión del gas

seco, con el cual el oxígeno disuelto en la sangre está en equilibrio. El intercambio de gases se da por la diferencia de “tensión” del oxígeno en el aire alveolar y en la sangre *venosa* (aproximadamente de 67 mm Hg), diferencia que permite llevar el oxígeno desde el alveolo pulmonar hacia el interior de la sangre; y, por otro lado, la diferencia de “tensión” (10 mm Hg), entre el CO₂ disuelto en la sangre y el pulmón, permite la rápida difusión del CO₂ a través de la membrana alveolar que, a su vez, facilita la eliminación de éste gas. El gas nitrógeno, es inerte, pues su “tensión” (570 mm Hg), es la misma tanto en la sangre venosa como en el alveolo pulmonar. Después de éste intercambio, la sangre se torna *arterial*, la cual tiene una “tensión” de oxígeno de cerca de 100 mm Hg y el CO₂ de 40 mm Hg. El nitrógeno permanece en 570 mm Hg. Los gases son disueltos en la sangre, y la cantidad de cada gas será llevada en la sangre, de acuerdo a la Ley de Henry a partir de sus coeficientes de absorción. En suma, la respiración humana depende de la interacción de las moléculas de acetilcolina con los receptores acetilcolina estearasa sobre el músculo diafragma; a cada respiración las terminales nerviosas que contienen “sacos” de acetilcolina son estimulados. Cada saco tiene aproximadamente 1×10^4 moléculas de acetilcolina dentro; los sacos se mueven hacia el final del nervio y eventualmente rompen la pared del nervio. La colisión ocasiona que las moléculas de acetilcolina hagan sinapsis neuromuscular.

Morrison (1991) plantea el análisis de sistemas caóticos que comprenden la transición entre los sistemas solubles y los cercanamente solubles y aquellos que son completamente estocásticos o de rango, y recopila el modelo formulado por Edward Lorenz del MIT, quien en 1963, utilizando las ecuaciones de Navier & Stokes realiza una aceptable interpretación de las alteraciones climáticas y el incremento del CO₂ en la atmósfera.

Lorenz (1993) refiere el trabajo de Belousov (1893 -1970), sobre el modelamiento del ciclo de Krebs, y que culminó su discípulo Zhabotinsky (1994), fundamentando la teoría de las reacciones oscilatorias para procesos no lineales alejados del equilibrio, que en esencia es una reacción redox de una especie orgánica (como el ácido cítrico o malónico) con una solución de bromatos en medio ácido (H^+/BrO_3^-), en presencia de un electrón transferido por

el catalizador redox (Fe^{2+}/Fe^{3+}). El mecanismo para el modelo de Belousov & Zhabotinsky ha sido desarrollado por Fields et al. (1974), y consta de 18 etapas elementales e involucra a 21 especies químicas distintas. Aquí examinaremos las 9 etapas esenciales.

El comportamiento dinámico del reactor continuo de Verwijs, Westerterp et al (1995), un PFR catalizado, durante el arranque de una planta química de producción continua de amoníaco, de acuerdo a las condiciones de operación puede ser adiabático y de flujo estacionario, o tener otra condición, es un caso típico de unas 15 ecuaciones, y condiciones críticas de arranque, el reactor adiabático tiene una evolución térmica hasta lograr la estabilidad operacional al estado estacionario como una sumatoria de los estados operacionales simultaneos intermedios y estables, hasta alcanzar sus condiciones de frontera pre establecidas.

Villavicencio (1999) resume el mecanismo de la fotosíntesis a partir de la ecuación básica de consumo de energía solar por los sistemas biológicos. Esta reacción, que se lleva a cabo en los cloroplastos de las plantas verdes. En Inglaterra, Priestley (1775), descubrió el proceso de producción de oxígeno en el proceso de la fotosíntesis mediante un experimento en una campana de vidrio, haciendo arder unas velas hasta que se apagaron; luego conectó la campana con un invernadero con plantas de menta. Observó que después de algunos días el aire de la campana ya no impedía la combustión de una vela y era adecuada para la respiración de un ratón. En Suiza, Jan Ingenhousz (1730-1799), médico holandés, en unas vacaciones en Inglaterra repite los experimentos de Priestley y con otros ensayos demuestra que para el desprendimiento fotosintético de O_2 se necesita luz solar y que este fenómeno sólo ocurre en las partes verdes de las plantas y recomendó sacar las plantas de las casas durante la noche para evitar que sus ocupantes se intoxicaran. Con ayuda de colaboradores aportaron para mostrar que los organismos fotosintetizadores, excepto las bacterias, utilizan el agua como donante de electrones e hidrógeno para reducir varios aceptores de electrones y desprender oxígeno molecular.

Segel (2003) actualiza el modelo cinético que sobre la base de 4 especies, y 4 reacciones explican la cinética heterogénea de Michaelis & Menten (1913) propusieron que la enzima E se combina reversiblemente con el sustrato S para formar un complejo intermediario enzima-sustrato ES con una constante de velocidad K_1 . El complejo ES tiene dos posibles destinos: puede disociarse en E y S, con una constante de velocidad K_2 , o puede formar un producto P, con una constante de velocidad K_3 . Plantea la reacción compleja enzima sustrato y el estado de aproximación cuasi estacionaria.

Muñoz, V. (2004), y antes, Barnsley et al. (1988) recogen los planteamientos de Poincaré (1890), asimismo, los de Fricke & Klein (1897) y el de Escher (1971), investigadores que aplicaron el análisis matemático al estudio de los fenómenos naturales, obtuvieron modelos para los ciclos límite de los atractores periódicos y los atractores extraños, con movimientos caóticos, como el modelo de Chua, el de Lorenz, etc., que cuando son discretos se les conoce como fractales. El modelo que hemos considerado para éste análisis es el de Lotka – Volterra, que establece la relación de una población de presas y otra de predadores.

Aristizábal et al. (2006) se abocaron a las reacciones de combustión del coque en un horno de cubilote. Las reacciones ocurren en tres pasos: la *primera* se da cuando el coque incandescente hace contacto con el aire del soplo, liberando CO_2 ; la *segunda*, la reacción de gasificación por CO_2 (o reacción de Boudouart), cuando el CO_2 reacciona con el carbono en el coque, para producir CO; y la *tercera*, es la reacción de gasificación por vapor de agua, liberando CO e hidrógeno. La gasificación por vapor de agua está determinada por *transporte* del reactante hacia la superficie de reacción, y *difusión* del reactante a través de los poros. Entonces se tiene un sistema que opera a velocidades de difusión variable en función de la coordenada axial, las variaciones con el tiempo, la concentración y composición de los gases liberados, que a partir de las tres ecuaciones, se desarrollan siete ecuaciones diferenciales para determinar la variación de: C_{Coque} , O_2 , CO_2 , CO, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vapor})}$, H_2 y N_2 .

Comineti (2007) aplica en el análisis comparativo de las capacidades de levaduras, al propuesto por Harper (1971) sobre el mecanismo de reacción de la

glucólisis.. El modelo considera el conjunto infinito de reacciones catalizadas por enzimas que ocurren en las células, agrupándolas en “rutas” o “vías” metabólicas, que para el caso de la glicólisis, reúne las dos fases metabólicas: *catabolismo*, mediante la degradación oxidativa de moléculas nutrientes complejas (glúcidos, lípidos y proteínas), formando productos de desecho (CO_2 y NH_3) y obteniendo energía en forma de ATP y poder reductor; y, *anabolismo*, o biosíntesis reductora de moléculas complejas (polisacárido, proteínas) a partir de precursores sencillos y con gasto de energía (en forma de ATP o como consumo de poder reductor). Se plantea la resolución matemática de cada subdominio para cada subsistema de cinco ecuaciones catabólicas y cinco anabólicas.

Rivero & Herrera, (2008) plantean una simulación de la polimerización a partir de copolimerización de monómeros y el uso de agregados cruzados iniciador – polímero en las reacciones de iniciación, para explicar la evolución de los pesos moleculares promedio del polímero. Esta aplicación de la simulación permite predecir y/o proponer mecanismos de las reacciones de polimerización.

El ciclo biogeoquímico del nitrógeno, considerando que el nitrógeno forma parte de las macromoléculas más importantes de los organismos vivos, ocupa una ubicación estructural fundamental para la formación de las proteínas. Pisabarro (2009) hace referencia al mecanismo de su fijación. La ruta cíclica empieza en el nitrógeno atmosférico (N_2), que al contacto con las bacterias fijadoras del nitrógeno (*Rhizobium* *Azotobacter*, los hongos y las cianobacterias) se transforma en NH_3 , el cual por reacción con nitrosomonas se transforma en nitrito (NO_2). Luego, por nitrificación bacteriana (con *nitrobacter*) forma el nitrato (NO_3) y el ión amonio (NH_4^+) en el suelo. En este punto, se aperturan dos reacciones: *Una*, al contacto con los microorganismos sinteriza las proteínas vegetales, que constituyen las estructuras orgánicas de las plantas, y al ser consumidas por los animales forman las proteínas animales. En ambos casos, tanto de las plantas como de los animales, ocurre la degradación (descomposición y muerte, o excreción), que culminan con la amonificación por *Clostridium acetobacter*, regenerándose el NH_3 . *Otra*, la desnitrificación

bacteriana, que al contacto con *Bacillus pseudomonas*, libera nitrógeno (N_2), que retorna a la atmósfera.

2.3. BASES TEÓRICAS

Los sistemas reaccionantes complejos se sostienen en los principios de la cinética química se usa para determinar la ecuación de velocidad de una reacción y establecer la relación cuantitativa entre la velocidad de una reacción química y las concentraciones o presiones parciales de las especies químicas presentes en dicha reacción, lo cual se ha desarrollado a base de mediciones experimentales, que dan indicios de la estequiometría de las estructuras en los estados de transición, relacionados con la estructura en estado fundamental. La ecuación de velocidad se empleó para monitorizar la concentración de un reactivo a lo largo de una reacción a través de un análisis gravimétrico. Hoy en día, se hace casi exclusivamente por el uso de técnicas espectroscópicas rápidas y sin ambigüedades.

Otro pilar de soporte es la catálisis heterogénea, en el que un catalizador participa como promotor o activador en la reacción química. El catalizador baja la barrera de la energía de activación (ΔG), aumentando la velocidad de reacción, ya sea estabilizando la estructura del estado de transición o desestabilizando una reacción intermedia clave. Sólo se necesita pequeñas cantidades de catalizador, e influyen en las velocidades de reacción cambiando el mecanismo de reacción.

Existen muchas técnicas desarrolladas empleadas en el manejo de los sistemas de reacciones complejas, como el efecto isotópico cinético ($EIC = K_i/K_j$), que cambian la energía potencial de los intermedios de la reacción y la formación de enlaces más fuertes o más débiles según sea el isótopo más pesado o más ligero; el efecto de los sustituyentes que influyen en las interacciones estéricas y electrónicas (resonancia y efecto inductivo), en la polarizabilidad, y sobre todo ionización que se evalúa a través de las relaciones lineales de energía libre, utilizando el diagrama de Hammett; etc.

El modelamiento matemático, como proceso de creación de una representación matemática de un proceso real, y que permita predecir bajo condiciones reproducibles el comportamiento del sistema en la búsqueda de la optimización. Debe reunir las observaciones experimentales y establecer las relaciones entre las variables del proceso, siendo el objetivo final la recomendación de los sistemas de control pertinentes. Mayormente, los modelos en la Ingeniería Química están basados en los principios de los fenómenos de transporte, en los balances de gradiente máximo de materia y de energía. Es requerible en muchos casos la representación mediante diagramas para una mejor guía y visualización, desde el diagrama de bloques (BDF) hasta el diagrama paramétrico (PDF).

La simulación como arquitectura ejecutable, Gianni D. et al (2014), que puede variar de acuerdo al grado de automatización: Nativa, que utiliza lenguajes ejecutables, que no utiliza software y solo la función dentro del sistema puede ser evaluada, no es automatizada; Federada, que utiliza información definida para generar un ejecutable con interfaces externas; y Calibrada, utiliza un sistema de simulación existente y mejora su comportamiento, y es totalmente automatizable.

Para el análisis de los sistemas reaccionantes complejos en el presente trabajo, se ha ideado un modelo complejo de ocho especies reaccionantes (reacciones complejas con pasos reversibles – irreversibles). La aplicación de éste modelo se realiza mediante restricciones las cuales permiten usarlo para analizar una variedad de casos reales, como reacciones caóticas, oscilaciones complejas, atractores y fractales, combustión y fijación de nitrógeno, enzimáticas, glucólisis, fotosíntesis y respiración, medioambiente.

¿Cómo se ha llegado a la formulación de este modelo de trabajo?

Clásicamente, las reacciones complejas fueron identificadas como parte del estudio y observación del comportamiento de la Naturaleza. En este trabajo, de manera sucinta hemos citado en este grupo a las reacciones paralelas, las consecutivas, las consecutivas – paralelas, las paralelas cíclicas, entre otras.

Históricamente podemos citar algunas como la ecuación de Denbigh, la ecuación de van de Vusse, la ecuación de isomerización del xilenos, la ecuación de Wei & Prater, la ecuación de Michaelis & Menten, la reacción de hidrogenación de aceites, etc.

Es a partir del resumen de modelos planteados en la introducción, que se formuló una topología generalista, cuyas singularidades, bajo ciertas asunciones pueden involucrar las citadas reacciones y otras más, observando que es posible, a partir de éste modelo, ampliar el análisis a muchas reacciones complejas. Como se muestra en el trabajo, dichas singularidades permiten contrastar la amplitud y particular riqueza del modelo que se postula.

Este modelo generalista, mostrado en el capítulo IV con el código (4.1), no es intensivo, representa un sistema complejo y se formula, pero no se llega a él por deducción. Es, sin embargo, un esquema adecuado para desarrollar muchas topologías diferentes aplicando restricciones a los k_{ij} (como se muestra en anexos), y constituye en sí un esquema que permite proponer una alternativa al análisis clásico.

Para efectos ilustrativos, se han analizado los valores reportados, por ejemplo, por Haag & Pines en el modelo de Wei & Prater, la data de van de Vusse, Michaelis & Menten, etc., y se han simulado sus modelos con esa data. Luego, para realizar las simulaciones se efectuaron las modificaciones convenientes en los valores de los k_{ij} y condiciones singulares de reacción, y con los resultados se compararon los perfiles obtenidos con los perfiles de la data original.

Como resultado de la aplicación del análisis tensorial a las reacciones químicas, se obtuvieron las invariantes tensoriales. El cálculo de las invariantes de los sistemas matriciales derivados del modelamiento y análisis cinético son de acuerdo al orden del tensor, y pueden ser sustancialmente diferentes según los valores de k_{ij} .

Una aplicación del teorema de Cayley – Hamilton, corresponde al tratamiento vectorial y tensorial el manejo de sistemas algebraicos lineales con matrices cuadradas de coeficientes, donde el endomorfismo de un espacio vectorial de dimensión finita sobre un cuerpo cualquiera anula su propio polinomio característico, es decir, que trasvansandola hacia los sistemas físicos, fisicoquímicos y cinéticos complejos, hace posible la obtención de los tensores de reacción y la correspondiente determinación de los eigenvalores, o raíces de las ecuaciones características de las matrices en cuestión.

Los tensores han sido clásicamente definidos como objetos cuyos componentes se transforman bajo cambios de coordenadas, llamadas transformaciones covariantes o contravariantes, lo que obliga al uso del dual de un espacio vectorial. Esta concepción ha concluido en una relación entre las componentes de la magnitud en uno y otro sistema de referencia, que fue asida por Einstein, quien planteó una simplificación denominado convenio de “sumación de Einstein”; y, modernamente se utiliza una operación tipo producto tensorial de espacios vectoriales. Las propiedades más saltantes de los tensores son de aplicación a cálculos con campos tensoriales o funciones algebraicas naturales o transformadas asociadas a escalares (tensores de orden y rango cero), vectores (tensores de orden y rango uno) y matrices o funciones cuadráticas (tensores de orden dos), de modo que puedan actuar independientemente de un sistema de coordenadas particular. La teoría del campo o espacio tensorial debe ser interpretada como una extensión del jacobiano, donde el cálculo tensorial debe entenderse como la representación del objeto tensorial y secundariamente las componentes.

La mayor parte de las ecuaciones derivadas de las ecuaciones cinéticas químicas, exceptuando las reacciones de orden cero y uno, tienen la estructura $n \times n = n^2$, representadas por una matriz que corresponde a tensores de segundo orden, $n \times n$, que es representado en un sistema de coordenadas A'_{ik} cuya transformación invariante en otro sistema con componentes A_{ik} es:

$$A'_{ik} = \alpha_{i'l} \alpha_{k'm} A_{lm} \quad (2.1)$$

Donde $\alpha_{i'l}$ es el coseno del ángulo entre el i -ésimo eje de un sistema con el l -ésimo eje del otro sistema.

En tensores del tipo Levi – Civita de orden mayor, de orden 3, 4,... n; por ejemplo, si es de orden 3 sería R^3 y la generalización viene dada por un elemento que necesita n^m coordenadas para ser especificado, cuya forma generalizada es:

$$A'_{i_1, i_2, \dots, i_n} = \alpha_{i'_1 k_1} \alpha_{i'_2 k_2} \dots \alpha_{i'_n k_n} A_{k_1, k_2, \dots, k_n} \quad (2.2)$$

Donde: A_{k_1, k_2, \dots, k_n} son las componentes del tensor en un sistema de coordenadas, A_{i_1, i_2, \dots, i_n} son las componentes del mismo tensor en otras coordenadas, y los $\alpha_{i'_1 k_1}$ son los cosenos de los ángulos entre los i -ésimos ejes del sistema, y los k -ésimos en el otro sistema, y su significación no va a cambiar al cambio de sistema o base.

En cuanto a los tensores de segundo orden referidos, cuando la matriz es cuadrada, su transformación lineal es:

$$x' = A x \quad (2.3)$$

Entre dos espacios de la misma dimensión n , y si los espacios de la misma dimensión son coincidentes, donde el orden de la matriz es n , se llama transformación idéntica o *identidad* a la que hace corresponder cada punto consigo mismo, $x' = x$, y se representa por la *matriz unidad*. Y, por linealidad de matrices:

$$A.E = E.A = A \quad (2.4)$$

Y, si el determinante de A es distinto de cero, se tiene una solución, recurriendo a la regla de Cramer:

$$\det .A = |A| = |a_{ij}| \quad (2.5)$$

$$x_h = \sum_{j=1}^n \alpha_{jh} x'_j \quad (h=1, 2, \dots, n) \quad (2.6)$$

$$\alpha_{hj} = \frac{adj.a_{hj}}{|A|} \quad (2.7)$$

Y se cumple

.

$$A^{-1}.A = A.A^{-1} = E \quad (2.8)$$

Estas relaciones corresponden al producto de una transformación lineal por su inversa, y en la codificación, el primer índice indica la fila y el segundo la columna:

$$A^{-1} = (\alpha_{hj})^t \quad (2.9)$$

Que lleva a:

$$\sum_{h=1}^n \alpha_{hi} a_{hj} = \sum_{h=1}^n a_{ih} \alpha_{jh} = \delta_{ij} \quad (2.10)$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & si \quad i = j \\ 0 & si \quad i \neq j \end{cases} \quad (2.11)$$

Que es la propiedad de los determinantes que dice que: “la suma de los elementos de una fila por sus adjuntos es igual al determinante y la suma de los mismos elementos por los adjuntos de una línea paralela es nula”.

El δ_{ij} es el *Delta o tensor de Kronecker*, el cual, con las restricciones, define un tensor de segundo orden, cuyas componentes en otro sistema ortogonal de coordenadas cartesianas serán:

$$\delta'_{ij} = a_{ih} a_{jk} \delta_{hk} = a_{ih} a_{jh} = \delta_{ij} \quad (2.12)$$

A partir de ello, se deduce que si se cambia de coordenadas, el tensor de segundo orden es un invariante, puesto que está referido a coordenadas ortogonales, y por la ley de transformación, las componentes en cualquier sistema son las mismas, y un tensor t_{ij} ante una transformación τ_{ik} mantiene su naturaleza, puesto que los δ_{jh} son las mismas en cualquier sistema.

$$t_{ij} \tau_{ih} = \delta_{jh} \quad (2.13)$$

$$t'_{ij} \tau'_{ik} = \delta_{jk} \quad (2.14)$$

Pero como los sistemas reaccionantes complejos son tridimensionales, se pueden deducir tres invariantes notables:

$$\text{Invariante lineal:} \quad I_1 = t_{ii} = t_{11} + t_{22} + t_{33},$$

$$\text{Invariante cuadrático:} \quad I_2 = t \tau_{ii} = (t_{11} t_{22} - t_{12}^2) + (t_{11} t_{33} - t_{13}^2) + (t_{22} t_{33} - t_{23}^2)$$

$$\text{Invariante cúbico:} \quad I_3 = t = |t_{ij}|$$

Para las coordenadas más generales no ortogonales, un cambio general estará dado por las ecuaciones de la forma:

$$x'_i = x'_i(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.15)$$

Siempre y cuando, en la región del espacio a considerar, este sistema permita despejar las x_i en función de las x'_i

$$x_i = x_i(x'_1, x'_2, x'_3, \dots, x'_n), \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n) \quad (2.16)$$

Lo que hace posible cambiar de un sistema a otro quedando determinadas tanto para las x_i como para las x'_i pasando de uno a otro sistema, y para que el sistema sea invertible de uno a otro, será necesario y suficiente que el jacobiano sea distinto de cero

$$J = \frac{\partial (x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)}{\partial (x'_1, x'_2, x'_3, \dots, x'_n)} \neq 0 \quad (2.17)$$

Las ecuaciones (2.15) y (2.16) son las que definen un cambio general de coordenadas.

Finalmente, de la ecuación (2.15) se deduce

$$dx'_i = \frac{\partial x'_i}{\partial x_k} dx_k \quad (2.18)$$

Que es la ley de transformación, lineal y homogénea para las diferenciales, y que permite definir al vector *contravariante* como un conjunto de n componentes u^i ($i = 1, 2, 3, \dots, n$) que por un cambio de coordenadas (2.16) se transforma según la ley

$$u'^i = \frac{\partial x'_i}{\partial x_k} u^k \quad (2.19)$$

Para efectos de tratamiento de los sistemas de reacciones el vector contravariante es el de componentes dx_i , llamado vector *desplazamiento*; y, en el espacio ordinario, se puede obtener el vector contravariante *velocidad* al dividir la ecuación (2.18) por dt (t es el tiempo), concepto con el cual se pueden hacer las adaptaciones para el tratamiento vectorial de los sistemas. Dicho en otros términos, el tratamiento tensorial de los sistemas reaccionantes complejos permite evaluar el sistema en su desplazamiento y velocidad de reacción en las

coordenadas espacio – tiempo, en el espacio de riemanniano, con el principio de la derivabilidad fraccional o parcial de la función algebraica, necesaria para la obtención del jacobiano.

El espacio afín de cuatro dimensiones, $n = 4$, tiene especial importancia en la teoría de la relatividad de Einstein, por lo que se ha considerado pertinente señalar algunas propiedades de los vectores y tensores en este espacio de cuatro coordenadas (x_1, x_2, x_3, x_4) , y por E_3 el espacio de tres dimensiones x_1, x_2, x_3 , E_3 es el espacio físico ordinario.

En el caso del espacio – tiempo, de Lorenz – Minkowski, los valores de x_1, x_2, x_3 representan las coordenadas espaciales o coordenadas de lugar donde ocurre un suceso, y t es el tiempo, o sea, las coordenadas de un punto del espacio – tiempo x_1, x_2, x_3, t . Este concepto ha transpuesto la frontera euclidiana lo cual permite calcular el cambio entre dos sucesos como (x_1, x_2, x_3, t) y $(x_1^0, x_2^0, x_3^0, t^0)$ mediante la siguiente relación:

$$s^2 = (x_1^0 - x_1)^2 + (x_2^0 - x_2)^2 + (x_3^0 - x_3)^2 - c^2(t^0 - t)^2 \quad (2.20)$$

Donde c es una constante, que se suele considerar igual a la velocidad de la luz, pero que puede tener cualquier valor por un cambio de unidad en la medida del tiempo. Para dos sucesos de coordenadas (x_i, t) y $(x_i + dx_i, t + dt)$, la distancia entre ellos o distancia elemental ds del espacio – tiempo resulta:

$$ds^2 = dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 - c^2 dt^2 \quad (2.21) \quad .$$

La expresión (2.20) que da la distancia entre dos sucesos tiene un valor bien determinado, independiente del sistema de coordenadas. Es decir, es un invariante. Así como las transformaciones lineales que dan invariantes la distancia euclidiana, son las transformaciones ortogonales, las transformaciones lineales son las que dejan invariante la distancia: a ello se conoce como *transformaciones de Lorenz*. Las transformaciones de Lorenz dejan invariante el

origen de coordenadas, pero dejan libre cualquier modificación real en cualquier sistema de coordenadas, por lo que el cálculo tensorial cartesiano se puede aplicar a las modificaciones al espacio tiempo de Lorenz – Minkowski. Es decir, el mundo que engloba la realidad íntima de las reacciones, cada coordenada es una dimensión y el tiempo una cuarta.

Por tanto, la variable dependiente a las condiciones termodinámicas incorporadas en las k_{ij} , de la función a resolver va a corresponder a una variable típica como la concentración, de modo tal que es posible determinar los perfiles correspondientes, y por lo mismo, es aplicable a la ley de velocidades de reacción, dentro del concepto de espacio físico, de componentes $v_i = dx_i/dt$, que no es un vector del espacio –tiempo, sino *un cuadvivector velocidad*, para indicar que es un vector de espacio tiempo, tal como se ha desarrollado en el presente trabajo de investigación.

En consecuencia, a partir del análisis del modelo (4.1), se arribó a la estructura ecuacional de diferentes modelos y sistemas reaccionantes complejos, cuyas topologías permiten el ordenamiento antes esquematizado, y sus soluciones correspondientes. Con las adecuadas manipulaciones en los k_{ij} se obtienen modelos como el de los sistemas caóticos, formulados por Lorenz, 1993, tanto como a las reacciones oscilatorias complejas, evaluadas por Belousov, 2000; Zhabotinsky, 1994; a los atractores y fractales, estudiados por Poincaré, 1890, Fricke & Klein, 1897, y Escher, 1971, dieron pautas para el desarrollo de infinidad de aplicaciones en tiempos actuales y de prospectiva; en fin, el de las reacciones de combustión, formuladas por Aristizábal et al., 2006; el de la fijación del nitrógeno, planteada por Pisabarro, 2009; la cinética enzimática heterogénea de Michaelis & Menten, en 1913 y reformulada en el 2003, un tema actual y sus aplicaciones al diseño de biorreactores; en la síntesis de biomoléculas glucólisis, por Harper, 1971, y Cominetti, 2007; en las reacciones de fotosíntesis, de Priestley, desde 1780, hasta Villavicencio, 1999; y, en el mecanismo de la respiración mostrado por Harper, 1971, hasta las reacciones monomoleculares de Wei & Prater, 1962; los sistemas complejos de primer orden con pasos irreversibles, de Prater, Silvestri & Wei, 1967; la estabilidad de

los reactores PFR y CSTR, de van de Vusse, 1964, 1966; y las reacciones de polimerización, de Rivero & Herrera, 2008; el modelo industrial para la obtención de NH_3 , etc.

CAPITULO 3

METODOLOGÍA

3.1 ALCANCES DE LA INVESTIGACIÓN

El presente trabajo de investigación trata de acceder a una visión integral de los diferentes sistemas reaccionantes complejos en fase heterogénea de diferente grado de complejidad, y la simulación de los mismos, para posteriores referencias y/o aplicaciones de los sistemas abordados y conexos, es decir, se pretende dar acceso a la realización de modelos de interés académico e industrial.

El procedimiento metodológico de la investigación está caracterizado por el análisis de un modelo, generado con este fin, y sin que ello constituya una forma única de generar modelos, sin embargo, éste si permite alcanzar el objetivo propuesto; y, al mismo tiempo, a partir del análisis del modelo generado, se abordan otros modelos. Por lo mismo, el sistema modelado de ocho componentes, se ha idealizado con la idea de globalizar las posibilidades, y posteriormente se ha manipulado en sus k_{ij} con el propósito de adaptarlo a diversos modelos investigados, y de los cuales solo se han seleccionado nueve, tomando en ellos, los valores conocidos de sus coeficientes cinéticos, ante lo cual, se ha generado nueva data, obteniéndose en consecuencia modelos derivados o no conocidos.

Los modelos cinéticos complejos obtenidos, en su topología nueva, adoptan los modelos de sistemas como los referidos en la revisión y antecedentes. A estos

modelos se les ha simulado para evaluar los perfiles concentración – tiempo. La modificación de los k_{ij} , permite elaborar nuevos perfiles, verificandose la posibilidad de manipular las condiciones de reaccion comparando la data generada con la data experimental, a condiciones estacionarias, hacia una aproximación a la estabilidad termodinámica.

La existencia de otros modelos referidos de diverso grado de complejidad han permitido, asimismo, construir sus correspondientes perfiles, y evaluar su comportamiento en función de las mismas variables que para el modelo generado.

En resumen, los objetivos y fines de ésta investigación se han logrado, y en ese desarrollo se ha analizado, modelado y simulado el sistema generado y los modelos derivados mismo, pudiendo aplicarse extensamente a sistemas diversos (desde Wei & Prater, hasta los modelos biológicos y ambientales).

Finalmente, se pretende aperturar una nueva frontera de investigaciones para infinidad de modelos cinéticos no estructurados y estructurados, de diversa naturaleza (hidrocarbonados, caóticos, fractales, ambientales, industriales, etc.), proponiéndose una ruta de referencia, basada en el modelamiento matemático, discretización por diferencia finita, parametrización tensorial, aproximación numérica, y, simulación computarizada.

3.2 DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN

Se han considerado los siguientes aspectos:

- i. Análisis y modelamiento matemático tensorial del sistema generado para calcular las tres invariantes principales del tensor velocidad de reacción, y la subsecuente obtención de los eigenvalores del sistema matricial y las soluciones bajo condiciones iniciales.

- ii. Simulación del sistema global, a condiciones iniciales ideales de las K_{ij} , para determinar los perfiles concentración – tiempo.
- iii. Modelamiento y simulación del sistema, variando las K_{ij} y sometiénolos al correspondiente análisis tensorial y/o numérico.
- iv. Simulación complementaria de diversos sistemas reaccionantes complejos no lineales, incluyendo el reactor CSTR de van de Vusse y el reactor PFR de Amoníaco.

3.3. POBLACIÓN

Para ésta investigación, la población es el conjunto de sistemas reaccionantes complejos lineales y no lineales en fase heterogénea, y que reúnen las características de tener un comportamiento sujeto a sus correspondientes condiciones termodinámicas de reacción, y sus respectivos coeficientes cinéticos que los caracterizan. Se pre asumió que la población así considerada es infinita

MUESTRA

Se consideró como muestra al subconjunto conformado por los sistemas reaccionantes complejos lineales y no lineales enumerados en el acápite 2.2, puesto que se han extraído del conjunto de todos los sistemas reaccionantes complejos en fase heterogénea identificados en la literatura, los cuales, inclusive, pueden agruparse por áreas, por ejemplo, en sistemas de reacciones orgánicas, sistemas de reacciones biológicas, sistemas de reacciones ambientales, etc.

Para efectos de selección de la muestra se adoptó el criterio de inclusión, por el cuanto existe una gran variedad de topologías que harían imposible su exclusión, a la cual se aplicó el análisis propuesto.

3.4. **DEFINICIÓN DE VARIABLES**

Las variables en juego son las siguientes:

De la hipótesis general:

X. El grado de complejidad de los modelos cinéticos (independiente)

Y. Determinación de las invariantes de tensor de reacción, la formulación de variedades topológicas de interés práctico y su simulación (dependiente).

$$r = f(k_{ij}, C_{i0})$$

De la misma manera, es aplicable para cada singularidad:

$$r_i = f(k_{ij}, C_{i0})$$

3.5. **MATERIALES E INSTRUMENTOS UTILIZADOS**

Se han utilizado técnicas de simulación e instrumentos intangibles como programas y software libre o de licenciamiento concurrente.

La mayor parte de los programas de esta investigación han sido desarrollados bajo entorno de MatLab (licenciado en la UNMSM), en el laboratorio de cómputo de la Facultad de Matemática, en la Facultad de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, y en la Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica de la Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión.

3.6. **PROCEDIMIENTOS UTILIZADOS PARA RECOLECTAR DATOS Y RESGUARDAR LA INTEGRIDAD DE LOS INTEGRANTES.**

En las simulaciones, los datos se han adaptado sobre la base de brindar condiciones iniciales a cada sistema, y los resultados se han obtenido mediante ploteo.

Los datos empleados para cada simulación se han establecido dentro de cotas que permite observar el set point para la estabilidad del sistema reaccional complejo en atención, y los otros derivados de los primeros, se han deducido, estando condicionados por el mismo criterio.

En los sistemas de Wei & Prater, de Michaelis & Menten y otros se ha utilizado la data referida a los k_{ij} empleados por sus autores. La data generada es parte de las manipulaciones generados a raíz del modelo inicial generado en ésta investigación.

3.7. *ASPECTO ESTADÍSTICO*

Se considera que de acuerdo a la naturaleza y topología de método, se puede aplicar estadística descriptiva de errores a los casos donde existe la data para hacer la comparación (casos puntuales: Wei & Prater, Haag & Pines, Genyuan Li, Michaelis & Menten), para calcular el valor simulado y los datos que se han reportado en algunos trabajos considerados en la literatura existente. En otros casos no es necesario no es aplicable el tratamiento estadístico, pues se trata de un aporte consistente en el desarrollo de un algoritmo de cálculo para la solución de reacciones complejas (redes de reacciones), no abordado anteriormente a nivel internacional, por cuanto estos fenómenos durante mucho tiempo, debido a que no fueron accesibles a la modelación y simulación

Para efectos de comparación se han tomado los modelos antes referidos y se les aplica el desarrollo convencional y también el tratamiento tensorial (ver anexo 14).

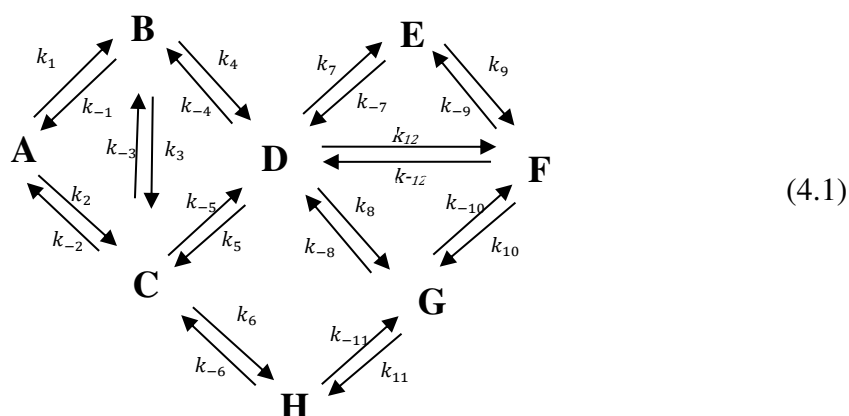
CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

LA ESTRUCTURA DEL MODELO GENERADO.

El modelo teórico ha sido generado con el propósito de analizar y simular sistemas reaccionantes complejos lineales aplicando análisis tensorial, así como modelar y analizar tensorialmente diversos sistemas de reacciones complejas de naturaleza lineal, los cuales involucran tanto el estado de arte en el cual se encuentra el análisis de los sistemas complejos en general tanto como los principios de cinética, termodinámica e ingeniería de las reacciones. De tal modo que, a partir del análisis de éste modelo se se pueden visualizar los más diversos modelos, las reacciones reversibles monomoleculares, los modelos de reacciones irreversibles, el análisis de estabilidad de reactores, las aplicaciones a los modelos industriales. En cada caso, se ha utilizado el análisis tensorial, como una herramienta para el estudio y evaluación de tales sistemas.

El sistema generado es el siguiente:



Donde: A, B, C, D, E, F, G, H son las especies reaccionantes, y las constantes $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_{-3}, k_4, k_{-4}, k_5, k_{-5}, k_6, k_{-6}, k_7, k_{-7}, k_8, k_{-8}, k_9, k_{-9}, k_{10}, k_{-10}, k_{11}, k_{-11}, k_{12}, k_{-12}$ son los coeficientes cinéticos de velocidad de reacción.

Éste sistema se caracteriza mediante el siguiente conjunto de EDO, correspondiente a las ecuaciones cinéticas del sistema reversible de ocho especies reaccionantes (4.1):

$$\left. \begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= -(k_1 + k_2) C_A + k_{-1} C_B + k_{-2} C_C \\ \frac{dC_B}{dt} &= k_1 C_A - (k_{-1} + k_3 + k_4) C_B + k_{-3} C_C + k_{-4} C_D \\ \frac{dC_C}{dt} &= k_2 C_A + k_3 C_B - (k_{-2} + k_{-3} + k_{-5} + k_6) C_C + k_5 C_D + k_{-6} C_H \\ \frac{dC_D}{dt} &= k_4 C_B + k_{-5} C_C - (k_{-4} + k_5 + k_7 + k_8 + k_{12}) C_D + k_{-7} C_E + k_{-8} C_G + k_{-12} C_F \\ \frac{dC_E}{dt} &= k_7 C_D - (k_{-7} + k_9) C_E + k_{-9} C_F \\ \frac{dC_F}{dt} &= -(k_{-9} + k_{10} + k_{-12}) C_F + k_{-10} C_G + k_9 C_E + k_{12} C_D \\ \frac{dC_G}{dt} &= k_8 C_D + k_{10} C_F - (k_{-8} + k_{-10} + k_{11}) C_G + k_{-11} C_H \\ \frac{dC_H}{dt} &= k_6 C_C + k_{11} C_G - (k_{-6} + k_{-11}) C_H \end{aligned} \right\} \quad (4.2)$$

El análisis de éste sistema se desarrolla más adelante, en el acápite 4.2.

4.1 ANÁLISIS, INTERPRETACIÓN Y DISCUSIÓN DE MODELOS DERIVADOS

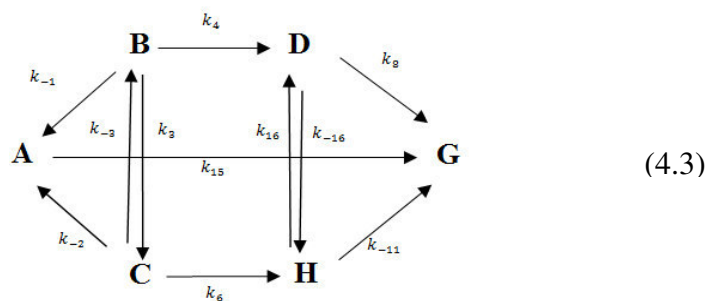
A continuación se analizan modelos derivados del sistema generado (4.2). Tales modelos obedecen a diferentes topologías, y queda abierta la posibilidad de obtener los más diversos modelos; y, asimismo, bajo el mismo principio, se pueden generar otros sistemas, llegando a constituirse en una herramienta auxiliar que enriquece los métodos

clásicos de aprendizaje y profundización de la ingeniería de las reacciones químicas.

4.1.1. MODIFICACIÓN DEL MODELO PARA CARACTERIZAR LAS REACCIONES COMPLEJAS DE OBTENCIÓN DE ALCOHOL GRASOS

A partir del modelo generado, con solo modificar los k_{ij} es posible obtener el modelo de las reacciones complejas de hidrogenación selectivas de metil ésteres de ácidos grasos para obtención de alcoholes grasos, de Sad et al (2007). Con tal modificación se alteró la matriz de EDO, y permitió visualizar una nueva topología, cuyo esquema es concordante con la estructuración y objetivos de análisis de éste trabajo de investigación.

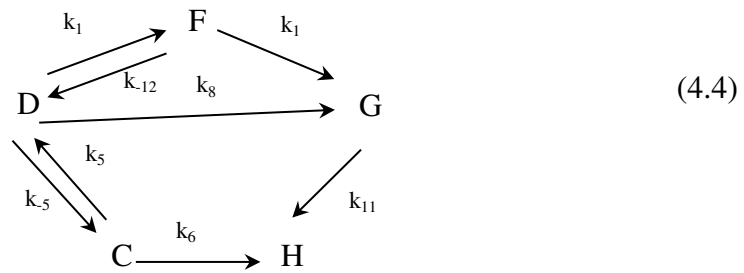
El esquema de la hidrogenación del ácido oléico es aproximadamente el siguiente:



Donde:

A: es el ácido esteárico; B: es el ácido eláidico; C: es el ácido oléico (oleato de metilo); D: es el alcohol eláidico; G: es el alcohol oléico y H: es el alcohol estearílico (alcohol graso).

Una alternativa válida para el mismo propósito es el esquema simplificado de Y. Pouilloux et al (2000), siguiente:



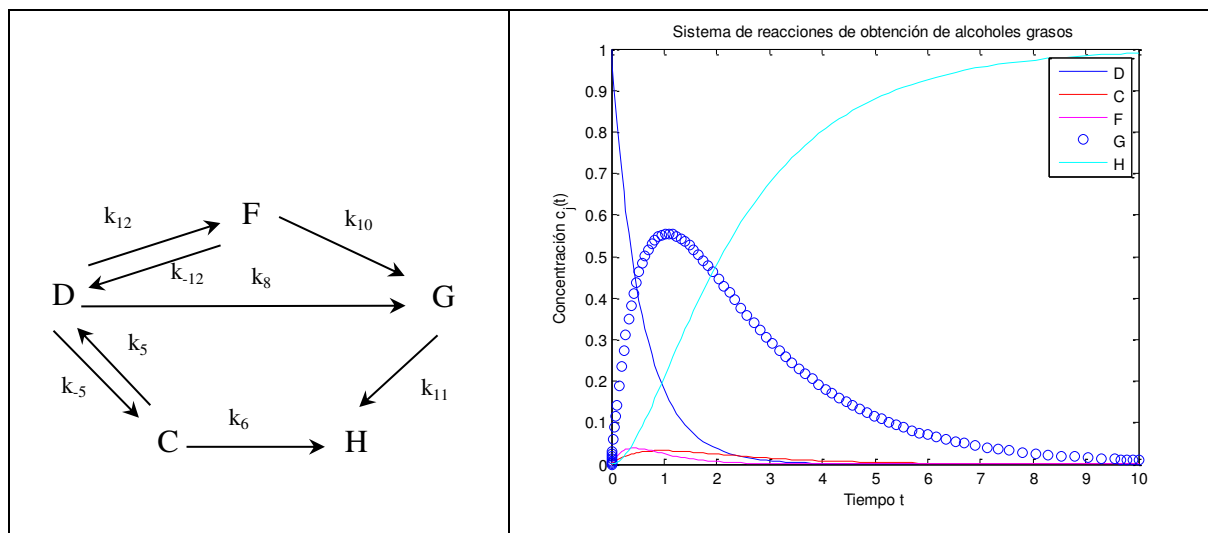
Donde:

D: es el oleato de metilo; C: es el estearato de metilo;
 F: el oleato de oleilo; G: el alcohol oleílico y
 H: es el alcohol estearílico (alcohol graso).

Para concordar con éste modelo, se hicieron las asunciones correspondientes a los k_{ij} que se muestran en la tabla 4.1:

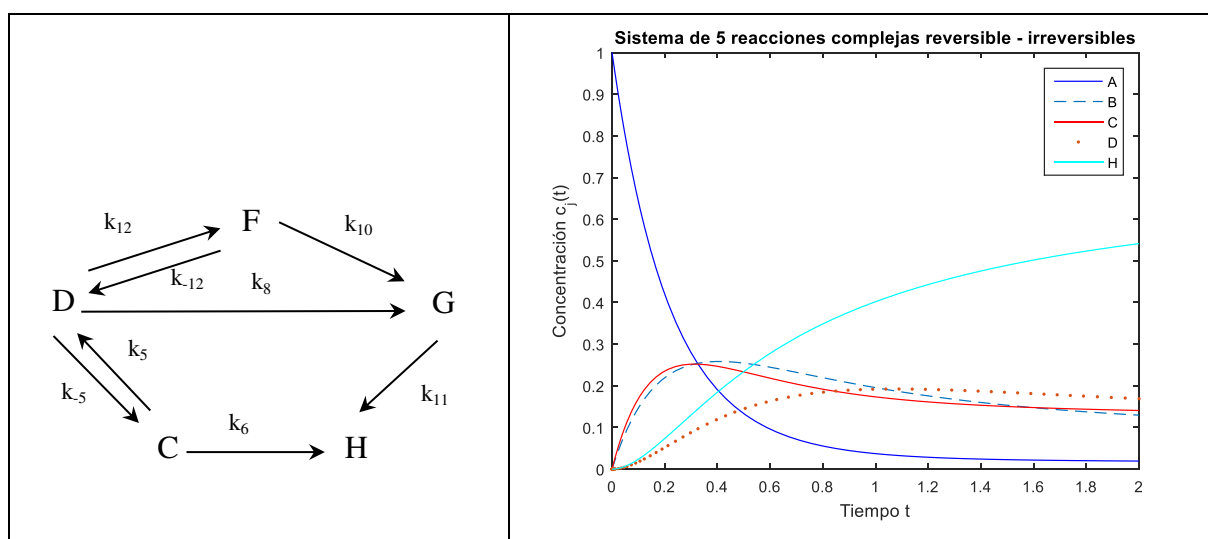
Tabla 4.1: *Coeficientes cinéticos y condiciones iniciales (C.I.) para la obtención del alcohol esteárico, por hidrogenación del ácido oléico:*

k_{ij}	$k_{12} = 0,50$	$k_8 = 1,50$	$k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = k_3 = k_{-3} = k_4 = k_{-4} = k_6 = k_{-6} = 0$
	$k_{-12} = 1,50$	$k_6 = 0,10$	$k_9 = k_{-9} = k_{-10} = k_{-11} = k_7 = k_{-7} = 0$
	$k_5 = 0,10$	$k_{10} = 0,50$	
	$k_{-5} = 0,10$	$k_{11} = 0,5$	
$cD_0 = 1 \text{ mol/vol}$			
C.I. $x_0 = [cD_0; 0; 0; 0; 0]$, fracción molar			
$t = 10$, unidades de tiempo			



Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.1. Perfiles de concentración vs tiempo del sistema ácido oléico – alcohol estearílico



Ref.: Elaboración propia del autor con data de García, M. (1995)

Figura 4.2. Perfiles de concentración vs tiempo del sistema ácido oléico – alcohol estearílico

Esta reacción compleja está conformada por seis reacciones (tres de hidrogenación selectiva del grupo carbonilo, dos de hidrogenación del doble enlace y una de transesterificación), sobre un soporte catalítico conformado por complejos metálicos del grupo VIII, para los cuales la selectividad es alta (alrededor del 40%), para conformar el alcohol estearílico, que es un alcohol graso conformado por moléculas

carbonadas de 12 a 14 carbonos, y cuyas aplicaciones son muchísimas y de gran demanda en la fabricación de detergentes biodegradables.

Bajo adecuadas condiciones termodinámicas dan rendimientos comparables a los catalizados por complejos de cobre (pero en condiciones suaves y en fase líquida), que hace que los sistemas se puedan manejar con mas seguridad.

De modo semejante al cálculo tensorial del modelo general, al presente modelo se le pueden realizar las modificaciones de los k_{ij} que van a facilitar el uso y aplicación de esas herramientas para el análisis de las invariantes tensoriales, y las simulaciones respectivas.

Tratamiento tensorial:

El esquema general para el tratamiento mediante análisis tensorial se muestra en el ítem 4.2, y de acuerdo al sistema de ecuaciones diferenciales de este modelo deducido, a partir de la notación matricial de la ecuación (4.5), se determinan las invariantes tensoriales.

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_C}{dt} &= k_2 C_A + k_3 C_B - (k_{-2} + k_{-3} + k_{-5} + k_6) C_C + k_5 C_D + k_{-6} C_H \\
 \frac{dC_D}{dt} &= k_4 C_B + k_{-5} C_C - (k_{-4} + k_5 + k_7 + k_8 + k_{12}) C_D + k_{-7} C_E + k_{-8} C_G + k_{-12} C_F \\
 \frac{dC_F}{dt} &= - (k_{-9} + k_{10} + k_{-12}) C_F + k_{-10} C_G + k_9 C_E + k_{12} C_D \\
 \frac{dC_G}{dt} &= k_8 C_D + k_{10} C_F - (k_{-8} + k_{-10} + k_{11}) C_G + k_{-11} C_H \\
 \frac{dC_H}{dt} &= k_6 C_C + k_{11} C_G - (k_{-6} + k_{-11}) C_H
 \end{aligned} \tag{4.5}$$

Los eigenvalores serán:

$$\lambda_1 = 0$$

$$\lambda_2 = - 0.5000$$

$$\lambda_3 = - 2.9194$$

$$\lambda_4 = - 1.1873$$

$$\lambda_5 = - 0.1933$$

Las invariantes tensoriales:

$$I_1 = -4.8000$$

$$I_2 = -509.6079$$

$$I_3 = 0.0000$$

Las constantes α_i determinadas a condiciones iniciales son:

$$\alpha_1=0.0481; \alpha_2=0.0019; \alpha_3=0.0001; \alpha_4=0.1411; \alpha_5=0.0991$$

Que corresponden a las soluciones del sistema de ecuaciones lineales no homogéneas derivadas del sistema (4.5).

Comparando los resultados del perfil obtenido con los de la data experimental reportada por García M. (1995), se puede apreciar que hay una variación, que corresponde propiamente a condiciones reales de experimentación vs condiciones simuladas. Sin embargo, la diferencia esencialmente esta por los tiempos de reacción, y puede considerarse que está dentro de un margen de aceptación típica para la ingeniería de procesos.

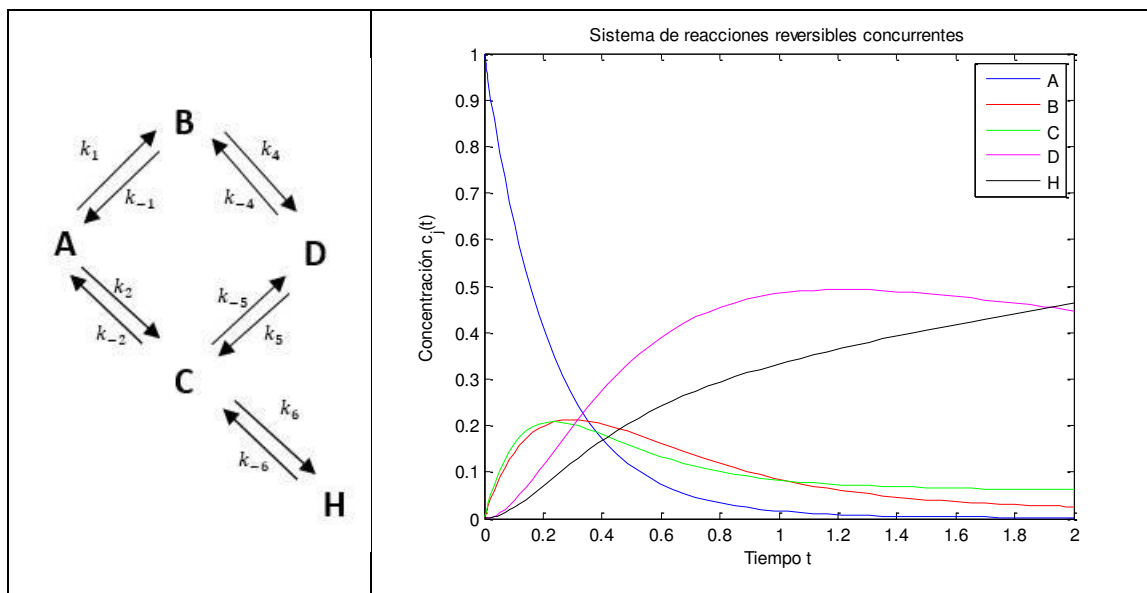
4.1.2. *MODELO DE REACCIONES COMPETITIVAS CONCURRENTES*

Asimismo, en el modelo inicial, se hicieron las modificaciones a los coeficientes cinéticos para que adoptasen las siguientes condiciones que se muestran en la tabla 4.2:

Tabla 4.2: Nuevos coeficientes cinéticos de velocidad para reacciones reversibles concurrentes y sus condiciones iniciales:

k_{ij}	$k_1=2,0$	$k_4=2,5$	$k_7=0,0$	$k_{10}=0,0$
	$k_{_1}=0,1$	$k_{_4}=0,1$	$k_{_7}=0,0$	$k_{_10}=0,0$
	$k_2=2,5$	$k_5=0,5$	$k_8=0,0$	$k_{11}=0,0$
	$k_{_2}=0,1$	$k_{_5}=2,0$	$k_{_8}=0,0$	$k_{_11}=0,0$
	$k_3=0,0$	$k_6=2,5$	$k_9=0,0$	$k_{12}=0,0$
	$k_{_3}=0,0$	$k_{_6}=0,1$	$k_{_9}=0,0$	$k_{_12}=0,0$
$cA_0=1 \text{ mol/vol}$				
C.I. $x_0=[cA_0; 0;0;0;0;0;0;0]$, fracción molar				
$t= 2$, unidades de tiempo				

Que nos muestra un esquema de reacción reversible concurrentes de 5 componentes del sistema, que corresponde a un esquema de obtención industrial de algunos alcoholes:



Ref.: Elaboración propia del autor

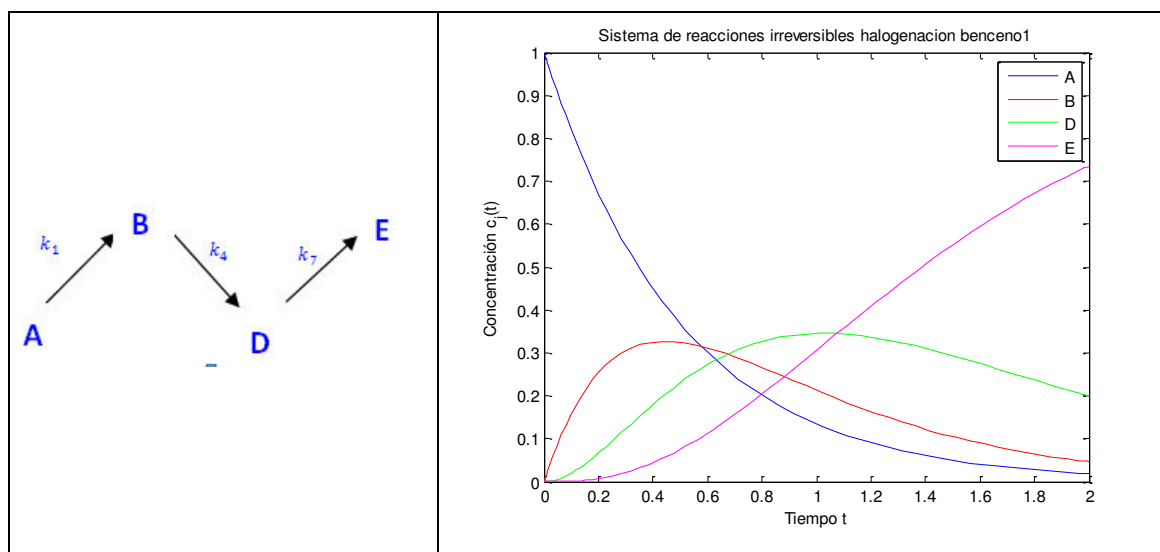
Figura 4.3: Esquema complejo de reacciones competitivas – concurrentes

4.1.3. *MODELO DE REACCIONES SERIE*

La modificación premeditada de los valores y la asignación a los coeficientes cinéticos, permite que la malla reaccionante quede explícita para A, B, D y E. En este caso, estamos ante una reacción irreversible como la de polialquilación o la de halogenación del benceno.

Tabla 4.3: Coeficientes cinéticos de velocidad de reacciones serie y condiciones iniciales:

k_{ij}	$k_1=2,0$	$k_4=2,5$	$k_7=1,5$	$k_{10}=0,0$
	$k_{-1}=0,0$	$k_{-4}=0,0$	$k_{-7}=0,0$	$k_{-10}=0,0$
	$k_2=0,0$	$k_5=0,0$	$k_8=0,0$	$k_{11}=0,0$
	$k_{-2}=0,0$	$k_{-5}=0,0$	$k_{-8}=0,0$	$k_{-11}=0,0$
	$k_3=0,0$	$k_6=0,0$	$k_9=0,0$	$k_{12}=0,0$
	$k_{-3}=0,0$	$k_{-6}=0,0$	$k_{-9}=0,0$	$k_{-12}=0,0$
$c_{A_0}=1 \text{ mol/vol}$				
C.I. $x_0=[c_{A_0}; 0;0;0;0;0;0;0;0;0]$, fracción molar				
$t= 2$, unidades de tiempo				



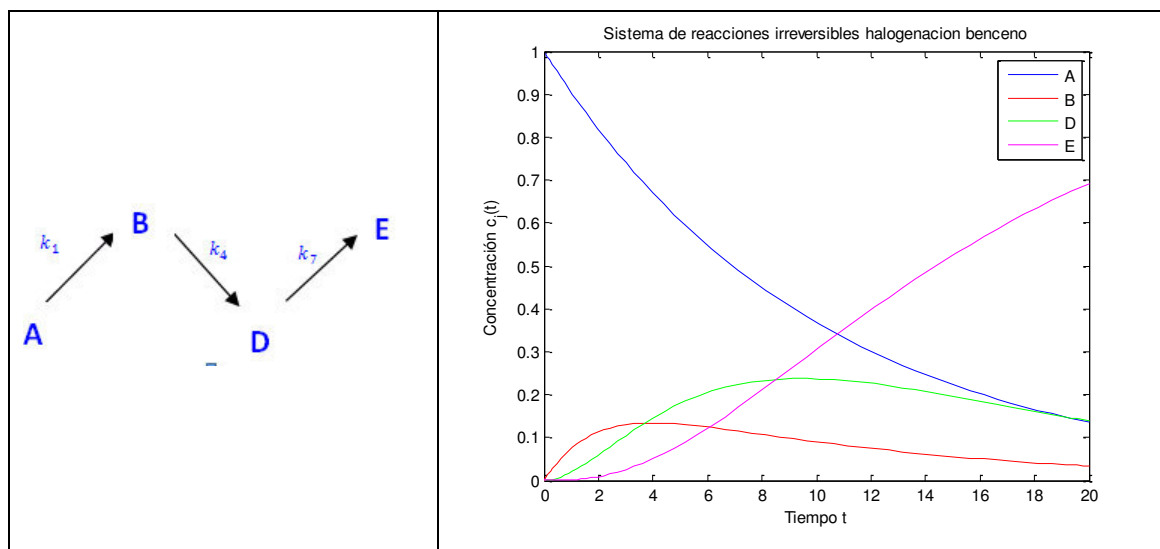
Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.4: Esquema serie de la halogenación industrial del benceno

En el modelo de la halogenación, se modificaron los k_{ij} y se puede apreciar el cambio significativo en la velocidad de reacción, como se muestra en la tabla 4.4

Tabla 4.4: Nuevos coeficientes cinéticos de velocidad de reacción del benceno y condiciones iniciales:

k _{i,j}	k1=0,1	k4=0,5	k7=0,2	k10=0,0
	k_1=0,0	k_4=0,0	k_7=0,0	k_10=0,0
	k2=0,0	k5=0,0	k8=0,0	k11=0,0
	k_2=0,0	k_5=0,0	k_8=0,0	k_11=0,0
	k3=0,0	k6=0,0	k9=0,0	k12=0,0
	k_3=0,0	k_6=0,0	k_9=0,0	k_12=0,0
<hr/>				
	cA_0=1 mol/vol			
C.I.	x_0=[cA_0; 0;0;0;0;0;0;0;0;0], fracción molar			
	t= 20, unidades de tiempo			



Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.5: Esquema serie de la halogenación industrial del benceno con nuevos datos.

Entonces, al variar los k_{ij} se produce el cambio de sistema de referencia que a la luz del análisis tensorial va a determinar nuevas invariantes del sistema y nuevas soluciones, siempre sobre la misma base ecuacional. Ello explica el comportamiento aislado del sistema al tomar mediciones discretas, punto a punto, no obstante ello, los sistemas físicos tienen una fase transiente hasta la fase de estado estacionario, y mediante simulación se puede determinar esa etapa.

4.1.4. *MODELO DE REACCIONES TRIANGULAR REVERSIBLES*

A continuación se muestra una nueva adaptación del sistema óctuple conservando solo los coeficientes cinéticos en el primer triángulo, con lo que se obtiene el esquema de isomerización de butenos de Wei & Prater, para lo cual se dispone de los documentos presentados en la tabla 4.5:

Tabla 4.5: Coeficientes cinéticos de velocidad de reacciones triangulares reversibles y condiciones iniciales:

	$k_1=2,0$	$k_4=0,0$	$k_7=0,0$	$k_{10}=0,0$
	$k_{-1}=0,1$	$k_{-4}=0,0$	$k_{-7}=0,0$	$k_{-10}=0,0$
k_{ij}	$k_2=2,5$	$k_5=0,0$	$k_8=0,0$	$k_{11}=0,0$
	$k_{-2}=0,1$	$k_{-5}=0,0$	$k_{-8}=0,0$	$k_{-11}=0,0$
	$k_3=0,5$	$k_6=0,0$	$k_9=0,0$	$k_{12}=0,0$
	$k_{-3}=0,1$	$k_{-6}=0,0$	$k_{-9}=0,0$	$k_{-12}=0,0$
$cA_0=1 \text{ mol/vol}$				
C.I. $x_0=[cA_0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0]$, fracción molar				
$t= 2$, unidades de tiempo				

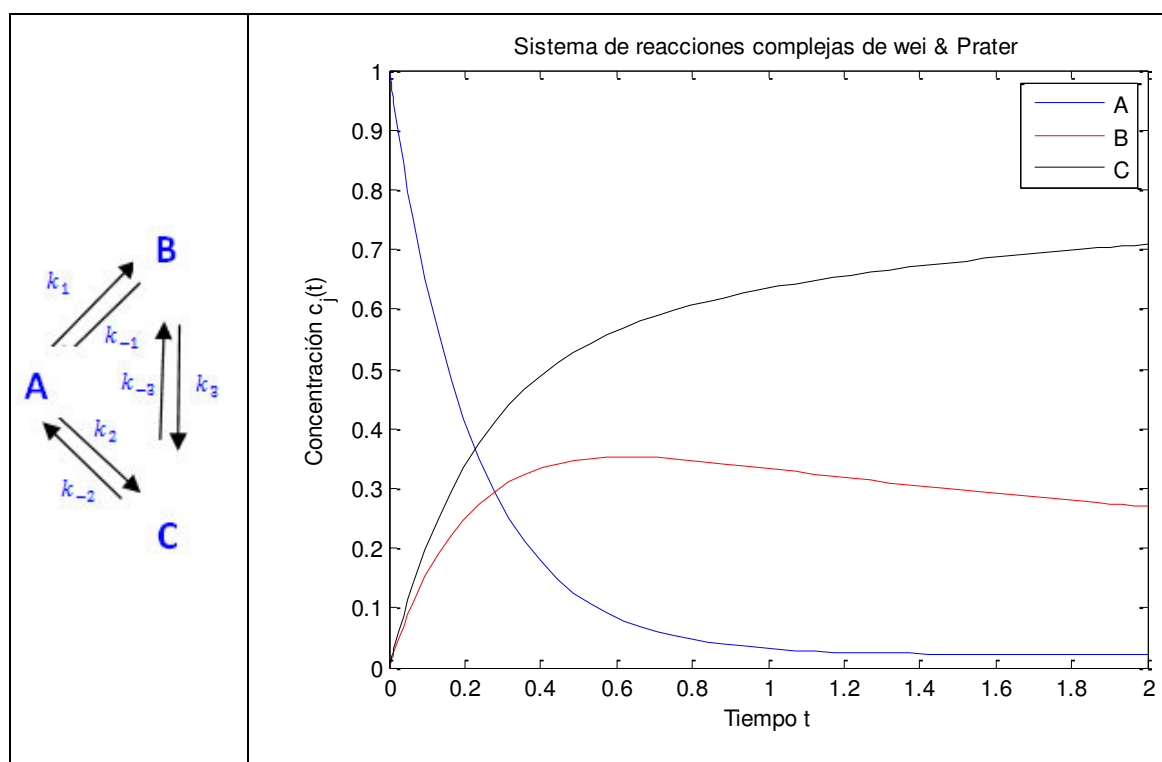
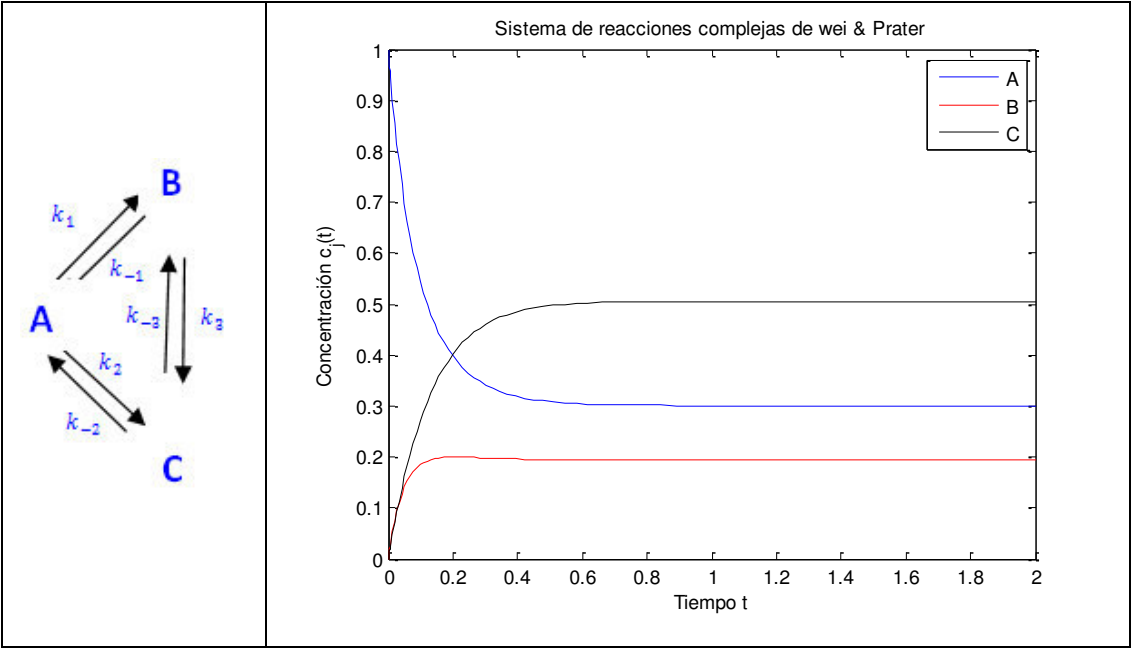


Figura 4.6: Esquema de reacción de Wei & Prater (Haag & Pines, 1960, American Chemical Society Journal, 82, 387, 2488)

Los datos que consignaron Wei & Prater acerca de la isomerización de butenos sobre el catalizador alúmina pura a 230° en un reactor de flujo de vidrio, fueron estudiados por Haag & Pines, quienes determinaron por métodos convencionales los valores de las constantes de velocidad de reacción como se muestra en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: *Coeficientes cinéticos de Haag & Pines y condiciones iniciales:*

k_{ij}	$k_1=4,6230$	$k_4=0,0$	$k_7=0,0$	$k_{10}=0,0$
	$k_{-1}=10,3440$	$k_{-4}=0,0$	$k_{-7}=0,0$	$k_{-10}=0,0$
	$k_2=3,7240$	$k_5=0,0$	$k_8=0,0$	$k_{11}=0,0$
	$k_{-2}=1,0000$	$k_{-5}=0,0$	$k_{-8}=0,0$	$k_{-11}=0,0$
	$k_3=5,6160$	$k_6=0,0$	$k_9=0,0$	$k_{12}=0,0$
	$k_{-3}=3,3710$	$k_{-6}=0,0$	$k_{-9}=0,0$	$k_{-12}=0,0$
$cA_0=1 \text{ mol/vol}$				
C.I. $x_0=[cA_0; 0;0]$, fracción molar				
$t= 2$, unidades de tiempo				



Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.7: **Perfiles de los isómeros del butano, de acuerdo a los $k_{i j}$ desarrollados por Haag & Pines**

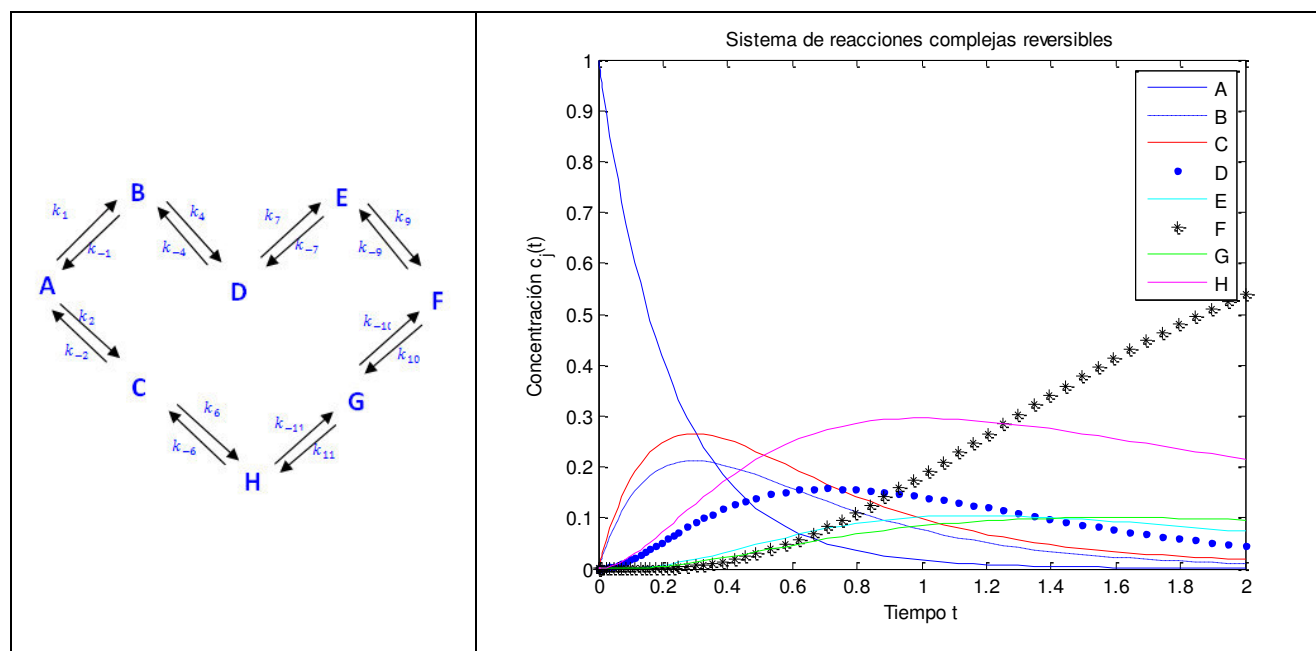
Con los datos de Haag & Pines, $k_{i j}$, se observa que el equilibrio se alcanza rápidamente, y ello es el resultado de una trabajo experimental. Con la simulación se hace posible alcanzar esos perfiles variando los valores de k_{ij} , lo cual es una verificación de las posibilidades de la simulación de los sistemas reaccionantes complejos.

4.1.5. MODELO DE REACCIONES EN CIRCUITO REVERSIBLE

Considerando solo las interacciones moleculares periféricas de la reacciones se obtiene un circuito de equilibrio continuo característico de la producción derivada de gas natural con descargas en algun punto intermedio. Todos los componentes del modelo base de la investigación son involucrados: A, B, D, E, F, G, H y C , y los k_{ij} adoptan los siguientes valores, para una primera aplicación:

Tabla 4.7: *Coeficientes cinéticos del circuito de gas natural y las condiciones iniciales:*

	$k_1=2,0$	$k_4=2,5$	$k_7=2,0$	$k_{10}=0,1$
	$k_{-1}=0,1$	$k_{-4}=0,1$	$k_{-7}=0,1$	$k_{-10}=2,0$
k_{ij}	$k_2=2,5$	$k_5=0,0$	$k_8=0,0$	$k_{11}=1,0$
	$k_{-2}=0,1$	$k_{-5}=0,0$	$k_{-8}=0,0$	$k_{-11}=1,01$
	$k_3=0,0$	$k_6=2,5$	$k_9=2,5$	$k_{12}=0,0$
	$k_{-3}=0,0$	$k_{-6}=0,1$	$k_{-9}=0,1$	$k_{-12}=0,0$
$cA_0=1 \text{ mol/vol}$				
C.I. $x_0=[cA_0; 0;0;0;0;0;0;0]$, fracción molar				
$t= 2$, unidades de tiempo				



Ref.: Elaboración propia del autor

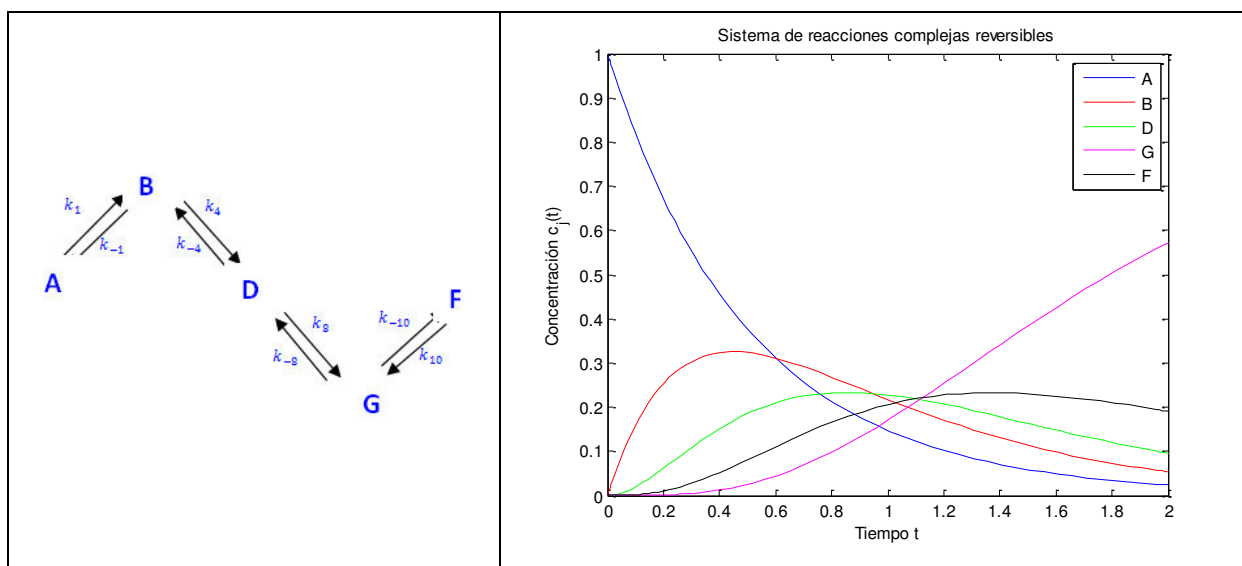
Figura 4.8: Malla de camino de las reacciones tipo gas natural en circuito de equilibrio dinámico.

4.1.6. MODELO DE REACCIONES COMPLEJAS ELEMENTALES CONSECUTIVAS REVERSIBLES

Considerando solo los coeficientes cinéticos en la línea de reacción A, B, D, G y F, se tiene un esquema de reacción de equilibrio

Tabla 4.8: Coeficientes cinéticos para reacciones complejas reversibles y las condiciones iniciales:

	$k_1=2,0$	$k_4=2,5$	$k_7=0,0$	$k_{10}=0,1$
	$k_{-1}=0,1$	$k_{-4}=0,1$	$k_{-7}=0,0$	$k_{-10}=2,0$
k_{ij}	$k_2=0,0$	$k_5=0,0$	$k_8=2,5$	$k_{11}=0,0$
	$k_{-2}=0,0$	$k_{-5}=0,0$	$k_{-8}=0,1$	$k_{-11}=0,0$
	$k_3=0,0$	$k_6=0,0$	$k_9=0,0$	$k_{12}=0,0$
	$k_{-3}=0,0$	$k_{-6}=0,0$	$k_{-9}=0,0$	$k_{-12}=0,0$
$cA_0=1 \text{ mol/vol}$				
C.I. $x_0=[cA_0; 0; 0; 0; 0]$, fracción molar				
$t=2$, unidades de tiempo				



Ref.: Elaboración propia del autor

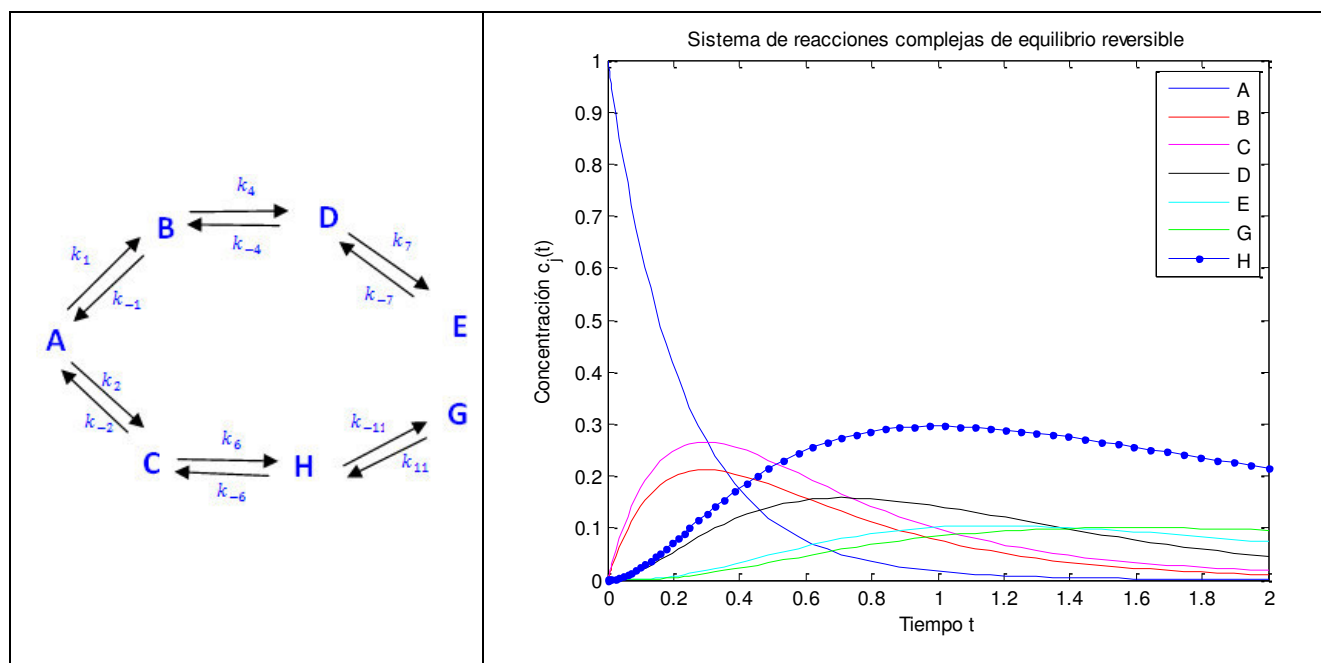
Figura 4.9: Sistema de reacciones elementales reversibles.

4.1.7. MODELO DE REACCIONES COMPETITIVAS DE EQUILIBRIO

Considerando el sistema de reacciones reversibles competitivas, involucrando a: A, B, D, E, F (por un ramal), mientras que A, C, H, G (por el otro ramal).

Tabla 4.9: Coeficientes cinéticos para reacciones complejas reversibles de equilibrio reversible y las condiciones iniciales:

$k_1=2,0$	$k_4=2,5$	$k_7=2,0$	$k_{10}=0,1$
$k_{-1}=0,1$	$k_{-4}=0,1$	$k_{-7}=0,1$	$k_{-10}=2,0$
$k_2=2,5$	$k_5=0,0$	$k_8=0,0$	$k_{11}=1,0$
$k_{-2}=0,1$	$k_{-5}=0,0$	$k_{-8}=0,0$	$k_{-11}=1,01$
$k_3=0,0$	$k_6=2,5$	$k_9=2,5$	$k_{12}=0,0$
$k_{-3}=0,0$	$k_{-6}=0,1$	$k_{-9}=0,1$	$k_{-12}=0,0$
$cA_0=1 \text{ mol/vol}$			
C.I. $x_0=[cA_0; 0;0;0;0;0;0;0]$, fracción molar			
$t= 2$, unidades de tiempo			



Ref.: Elaboración propia del autor

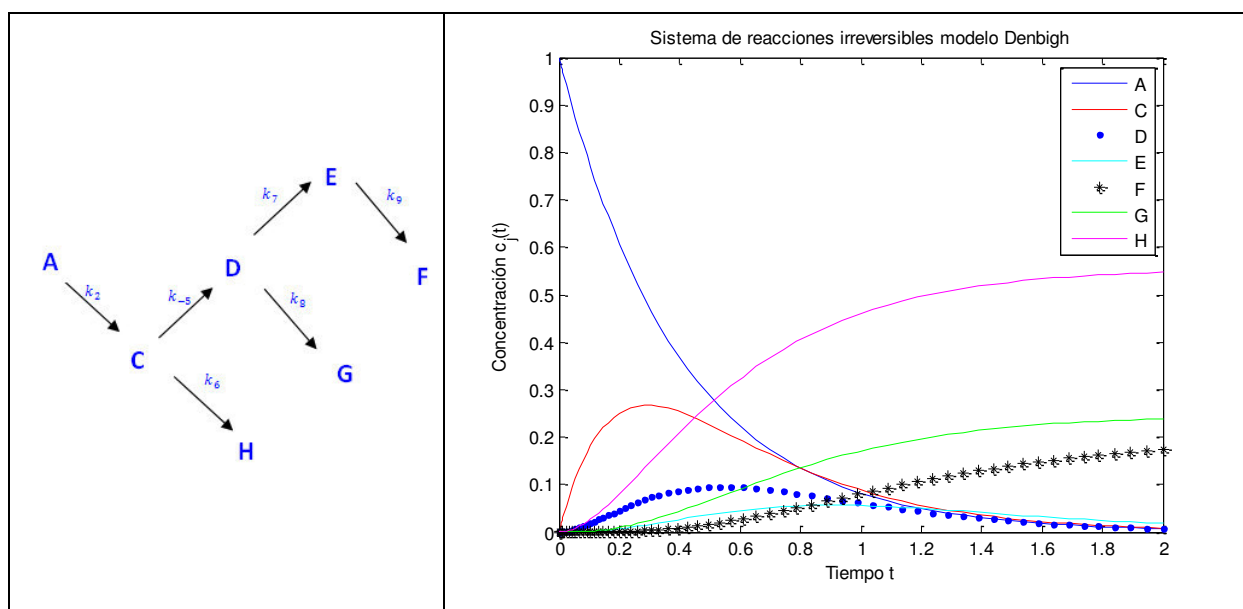
Figura 4.10: Perfil de reacciones competitivas de equilibrio reversible

4.1.8. MODELO DE REACCIONES COMPLEJAS IRREVERSIBLES

Considerando los coeficientes de la reacción en forma directa (no irreversible), se puede obtener, y su perfil de concentraciones vs tiempo muestra la tipicidad clásica del modelo de Denbigh.

Tabla 4.10: Coeficientes cinéticos de reacciones complejas irreversibles y las condiciones iniciales:

k_{ij}	$k_1=0,0$	$k_4=0,0$	$k_7=2,0$	$k_{10}=0,0$
	$k_{_1}=0,0$	$k_{_4}=0,0$	$k_{_7}=0,0$	$k_{_10}=0,0$
	$k_2=2,5$	$k_5=0,0$	$k_8=2,5$	$k_{11}=0,0$
	$k_{_2}=0,0$	$k_{_5}=2,0$	$k_{_8}=0,0$	$k_{_11}=0,0$
	$k_3=0,0$	$k_6=2,5$	$k_9=2,5$	$k_{12}=0,0$
	$k_{_3}=0,0$	$k_{_6}=0,0$	$k_{_9}=0,0$	$k_{_12}=0,0$
$cA_0=1 \text{ mol/vol}$				
C.I. $x_0=[cA_0; 0;0;0;0;0;0;0]$, fracción molar				
$t=2$, unidades de tiempo				



Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.11: Perfil de concentraciones vs tiempo, modelo de Denbigh

4.2. ANÁLISIS Y SIMULACIÓN DEL MODELO GENERAL FORMULADO EN EL ESTUDIO

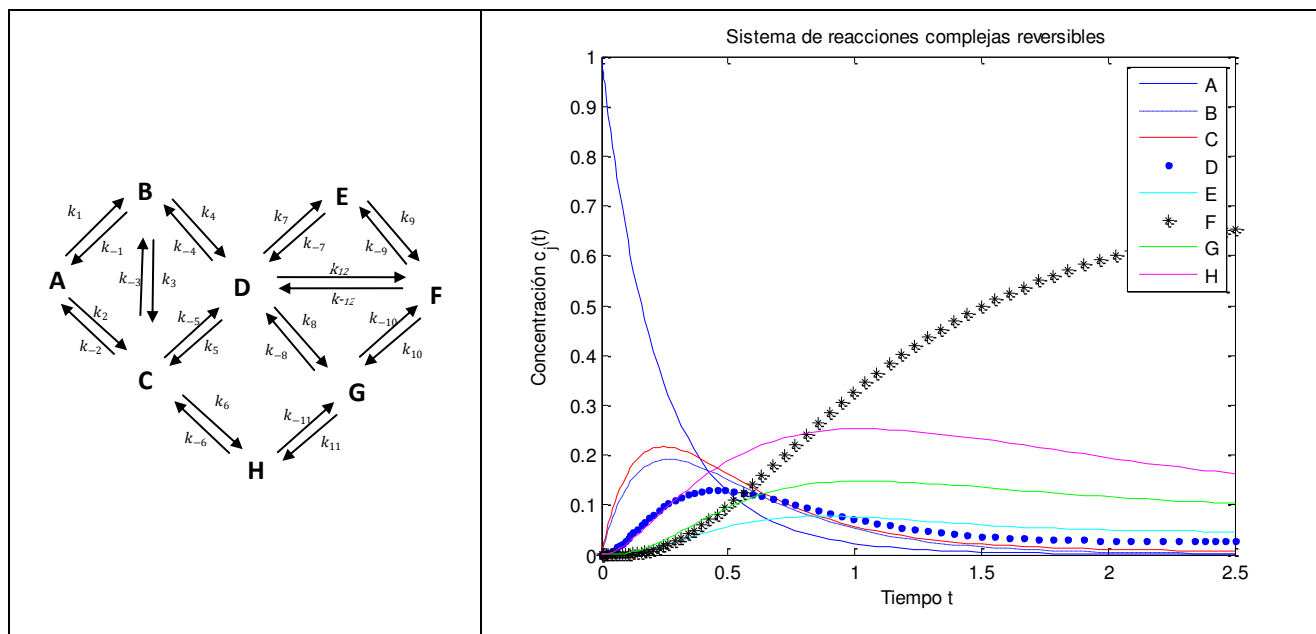
Para la simulación de éste modelo, se eligieron los siguientes valores de k_{ij} :

Tabla 4.11: *Coefficientes cinéticos de velocidad de reacción del modelo ideal generado y condiciones iniciales (C.I.):*

k_{ij}	$k_1=2,0$	$k_5=0,5$	$k_9=2,5$
	$k_{_1}=0,5$	$k_{_5}=2,0$	$k_{_9}=0,1$
	$k_2=2,5$	$k_6=2,5$	$k_{10}=0,1$
	$k_{_2}=0,1$	$k_{_6}=0,1$	$k_{_{10}}=2,0$
	$k_3=0,5$	$k_7=2,0$	$k_{11}=1,0$
	$k_{_3}=0,1$	$k_{_7}=0,1$	$k_{_{11}}=1,01$
	$k_4=2,5$	$k_8=2,5$	$k_{12}=1,0$
	$k_{_4}=0,1$	$k_{_8}=0,1$	$k_{_{12}}=0,2$
C.I.	$cA_0=1$ mol/vol $x_0=[cA_0; 0;0;0;0;0;0;0]$, fracción molar $t= 2,5$ unidades de tiempo		

Bajo las condiciones, parámetros cinéticos, condiciones iniciales y condiciones de frontera de la tabla 4.10, se puede apreciar que el sistema muestra sensibilidad a cambios en las k_{ij} , sujetas a la ecuación de Arrhenius, pues los coeficientes cinéticos de velocidad de reacción están en función de la energía de activación y de la temperatura. De modo tal que, al simular el sistema, considerando por defecto condiciones estacionarias, se ha logrado tener una primera aproximación de su comportamiento; y, naturalmente, pueden posteriormente implementarse pruebas experimentales, con un margen de certidumbre aceptable.

La primera aproximación gráfica, obtenida por simulación con MatLab es la siguiente:



Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.12: Perfil concentración vs tiempo, esquema reversible con estados de equilibrio intermedio

Analizando los perfiles, se aprecia que con tales valores de K_{ij} , el sistema tiende rápidamente a la estabilidad, lo cual es un indicador deseable para cualquier conjunto de redes de reacciones complejas. Variando con otros valores.

En esta serie de curvas, se establece la interdependencia termodinámica de cada especie con las demás. Luego, este sistema complejo se someterá a un análisis tensorial. El sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (EDO), se ha obtenido de las ecuaciones cinéticas, y luego fue expresado en notación matricial:

$$\frac{dC_i}{dt} = C'_i = K_{ij} C_i \quad (4.5)$$

Luego, bajo las consideraciones de linealidad, se aplicó análisis tensorial para construir una matriz triangular cuadrada para las reacciones del sistema (4.2), y la matriz resultante, posteriormente fue evaluada para determinar los correspondientes eigenvalores, y con los eigenvectores nos ha sido permitido hallar la matriz modal y los correspondientes invariantes del sistema, como se aprecia, en los cálculos que siguen.

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_2) & k_{-1} & k_{-2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_1 & -(k_{-1} + k_3 + k_4) & k_{-3} & k_{-4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ k_2 & k_3 & -(k_{-2} + k_{-3} + k_{-5} + k_6) & k_5 & 0 & 0 & 0 & k_{-6} \\ 0 & k_4 & k_{-5} & -(k_{-4} + k_5 + k_7 + k_8) & k_{-7} & 0 & k_{-5} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_7 & -(k_{-7} + k_9) & k_{-7} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & k_9 & -(k_9 + k_{10}) & k_{-10} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & k_8 & k_{10} & k_{10} & -(k_{-9} + k_{-10} + k_{11}) & k_{-11} \\ 0 & 0 & k_6 & 0 & 0 & 0 & k_{11} & -(k_{-6} + k_{-11}) \end{bmatrix}$$

$$C_i = \begin{bmatrix} C_A \\ C_B \\ C_C \\ C_D \\ C_E \\ C_F \\ C_G \\ C_H \end{bmatrix}$$

$$C_i' = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_B}{dt} \\ \frac{dC_C}{dt} \\ \frac{dC_D}{dt} \\ \frac{dC_E}{dt} \\ \frac{dC_F}{dt} \\ \frac{dC_G}{dt} \\ \frac{dC_H}{dt} \end{bmatrix}$$

(4.6)

En estado estacionario, con esos parámetros cinéticos de velocidad, el sistema reaccionante rápidamente alcanza el equilibrio, lo que es indicador de que el decaimiento de la velocidad de reacción rápidamente obedece a una cinética lineal de primer orden.

A las condiciones dadas se determinaron las tres principales invariantes del tensor de la velocidad de reacción, y en las curvas simuladas se aprecia su impacto en su estabilidad.

El sistema de reacciones químicas reversibles, irreversibles o mixtos son función directa de los K_{ij} y sumamente sensibles a los cambios de las condiciones termodinámicas, como se observa cuando se modifican los coeficientes cinéticos de velocidad, de modo que para alcanzar condiciones estacionarias, las simulaciones permiten asegurar diversas corridas sin el riesgo de aplicaciones experimentales directas de campo.

Resolviendo y utilizando los coeficientes cinéticos y reemplazando a los elementos K_{ij} , la matriz queda así:

$$K = \begin{pmatrix} -4.5000 & 0.5000 & 0.1000 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2.0000 & -3.5000 & 0.1000 & 0.1000 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 2.5000 & 0.5000 & -4.7000 & 0.5000 & 0 & 0 & 0 & 0.1000 \\ 0 & 2.5000 & 2.0000 & -5.1000 & 0.1000 & 0 & 0.1000 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.0000 & -2.6000 & 0.1000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.5000 & -0.2000 & 2.0000 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.5000 & 0 & 0.1000 & -3.1000 & 1.0100 \\ 0 & 0 & 2.5000 & 0 & 0 & 0 & 1.0000 & -1.1100 \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

Los eigenvalores obtenidos de la matriz son:

$$\lambda_1 = -6.1964$$

$$\lambda_2 = -0.0001e-11 = 0$$

$$\begin{aligned}
\lambda_3 &= -0.6597 \\
\lambda_4 &= -4.9932 \\
\lambda_5 &= -2.4973 \\
\lambda_6 &= -2.7331 \\
\lambda_7 &= -3.4687 \\
\lambda_8 &= -4.2617
\end{aligned} \tag{4.8}$$

La matriz modal conteniendo los eigenvectores correspondientes es:

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} X_{\lambda_1} & X_{\lambda_2} & X_{\lambda_3} & X_{\lambda_4} & X_{\lambda_5} & X_{\lambda_6} & X_{\lambda_7} & X_{\lambda_8} \\ 1.0000 & 1.00 & 1.00 & 1.00 & 1.00 & 1.00 & 1.00 & 1.00 \\ -1.3032 & 3.00 & 2.40 & -1.13 & 3.29 & 3.11 & -1.40 & 7.38 \\ -10.4478 & 30.00 & 26.00 & 0.71 & 3.56 & 2.08 & 17.33 & -34.51 \\ 25.5858 & 54.00 & 20.03 & -3.86 & 9.46 & 1.83 & -37.77 & -41.69 \\ -14.6241 & 933.00 & -45.90 & 3.42 & 87.21 & -85.36 & 22.01 & 55.22 \\ 14.2200 & 23168.00 & -1287.00 & -4.48 & -99.62 & 77.03 & 564.28 & -83.71 \\ -24.3541 & 1151.00 & 355.60 & 6.47 & 5.41 & 9.14 & -949.72 & 100.99 \\ 9.9233 & 1105.00 & 937.00 & -2.12 & -10.32 & -8.84 & 384.28 & -4.67 \end{pmatrix} \tag{4.9}$$

De la ecuación característica de los eigenvalores obtenidos, se pueden hallar las tres principales invariantes del tensor de velocidad de reacción:

$$I_1(A) = \text{tr}(A) = K_{11} + K_{22} + K_{33} + K_{44} + K_{55} + K_{66} + K_{77} + K_{88} \tag{4.10.}$$

$$I_2 = \frac{1}{8!} [\text{tr}(A)^8] \tag{4.11}$$

$$I_3 = \det(A) = \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} & K_{14} & K_{15} & K_{16} & K_{17} & K_{18} \\ K_{21} & K_{22} & K_{23} & K_{24} & K_{25} & K_{26} & K_{27} & K_{28} \\ K_{31} & K_{32} & K_{33} & K_{34} & K_{35} & K_{36} & K_{37} & K_{38} \\ K_{41} & K_{42} & K_{43} & K_{44} & K_{45} & K_{46} & K_{47} & K_{48} \\ K_{51} & K_{52} & K_{53} & K_{54} & K_{55} & K_{56} & K_{57} & K_{58} \\ K_{61} & K_{62} & K_{63} & K_{64} & K_{65} & K_{66} & K_{67} & K_{68} \\ K_{71} & K_{72} & K_{73} & K_{74} & K_{75} & K_{76} & K_{77} & K_{78} \\ K_{81} & K_{82} & K_{83} & K_{84} & K_{85} & K_{86} & K_{87} & K_{88} \end{vmatrix} \tag{4.12}$$

Entonces, las invariantes del tensor de velocidad de reacción pueden ser calculadas, con los datos de la matriz:

$$I_1 = -4.5 - 3.5 - 4.7 - 5.1 - 2.6 - 0.2 - 3.1 - 1.11 = -24.71 \quad (4.13)$$

El I_1 también se puede calcular a partir de la suma de los eigenvalores:

$$I_1 = \sum \lambda_i = -24.71 \quad (4.14)$$

Que representa la contracción del tensor de velocidad de reacción

$$I_2 = \frac{1}{8!} (\text{tr}(A)^8 - \text{tr}(A^8)) = 3.5603e + 06 \quad (4.15)$$

$$I_3 = \det(A) = 1,9101e - 014 = 0 \quad (4.16)$$

Asimismo, la solución general de la ecuación (4.2) es:

$$C(t)_i = \sum \alpha_i e^{\lambda_j t} X_i \quad (4.17)$$

Que se puede escribir de la siguiente forma:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \\ C_4(t) \\ C_5(t) \\ C_6(t) \\ C_7(t) \\ C_8(t) \end{bmatrix} = \alpha_1 e^{\lambda_1 t} \begin{bmatrix} X_{11} \\ X_{12} \\ X_{13} \\ X_{14} \\ X_{15} \\ X_{16} \\ X_{17} \\ X_{18} \end{bmatrix} + \alpha_2 e^{\lambda_2 t} \begin{bmatrix} X_{21} \\ X_{22} \\ X_{23} \\ X_{24} \\ X_{25} \\ X_{26} \\ X_{27} \\ X_{28} \end{bmatrix} + \dots + \alpha_8 e^{\lambda_8 t} \begin{bmatrix} X_{81} \\ X_{82} \\ X_{83} \\ X_{84} \\ X_{85} \\ X_{86} \\ X_{87} \\ X_{88} \end{bmatrix} \quad (4.18)$$

Las constantes α_i se determinan con las condiciones iniciales:

$$\forall t = 0; C_1(0) = 1.0; C_2(0) = C_3(0) = C_4(0) = \\ C_5(0) = C_6(0) = C_7(0) = C_8(0) = 0.0$$

Y sus valores numéricos son:

$$\begin{bmatrix} 1.0 \\ 0.0 \\ 0.0 \\ 0.0 \\ 0.0 \\ 0.0 \\ 0.0 \\ 0.0 \end{bmatrix} = \alpha_1 \begin{bmatrix} 1.0 \\ -1.3032 \\ -10.4478 \\ 25.5858 \\ -14.6241 \\ 14.2200 \\ -24.3541 \\ 9.9233 \end{bmatrix} + \alpha_2 \begin{bmatrix} 1.0 \\ 3.00 \\ 30.00 \\ 54.00 \\ 933.00 \\ 23168.00 \\ 1151.00 \\ 1105.00 \end{bmatrix} + \alpha_3 \begin{bmatrix} 1.0 \\ 2.40 \\ 26.00 \\ 20.03 \\ -45.90 \\ -1287.00 \\ 355.60 \\ 937.00 \end{bmatrix} + \alpha_4 \begin{bmatrix} 1.0 \\ -1.13 \\ 0.71 \\ -3.86 \\ 3.42 \\ -4.48 \\ 6.47 \\ -2.12 \end{bmatrix} + \alpha_5 \begin{bmatrix} 1.0 \\ 3.29 \\ 3.56 \\ 9.46 \\ 87.21 \\ -99.62 \\ 5.41 \\ -10.32 \end{bmatrix} + \\
\alpha_6 \begin{bmatrix} 1.0 \\ 3.11 \\ 2.08 \\ 1.83 \\ -85.36 \\ 77.03 \\ 9.14 \\ -8.84 \end{bmatrix} + \alpha_7 \begin{bmatrix} 1.0 \\ -1.40 \\ 17.33 \\ -37.77 \\ 22.01 \\ 564.28 \\ -949.72 \\ 384.28 \end{bmatrix} + \alpha_8 \begin{bmatrix} 1.0 \\ 7.38 \\ -34.51 \\ -41.69 \\ 55.22 \\ -83.71 \\ 100.99 \\ -4.67 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

La ecuación (4.19) corresponde al sistema de ecuaciones lineales no homogéneas, y su resolución arroja los siguientes valores:

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= 0.0789; \quad \alpha_2 = 0.0000; \quad \alpha_3 = 0.0007; \quad \alpha_4 = 0.6619; \\
\alpha_5 &= 0.1076; \quad \alpha_6 = 0.1325; \quad \alpha_7 = 0.0060; \quad \alpha_8 = 0.0123 \quad (4.20)
\end{aligned}$$

Se concluye en que a partir del presente modelo resulta asequible el análisis de muchos de los modelos, y los perfiles obtenidos pueden variar de acuerdo a las condiciones termodinámicas, dado que los coeficientes cinéticos son función directa del calor de reacción, de la temperatura y la presión, fundamentalmente.

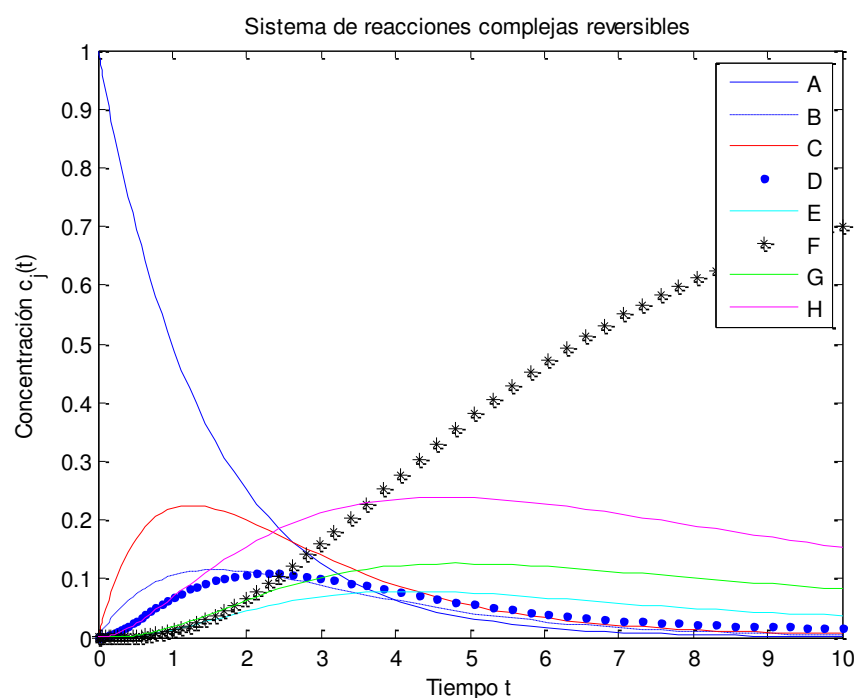
La parte más sensible del modelo abordado radica en el tratamiento matemático correcto, como se ha mostrado en el cálculo tensorial de las velocidades de reacción, que permite determinar las invariantes de la matriz de reacción.

Para verificar la influencia en el cambio de los valores de los k_{ij} en el comportamiento del mismo sistema, acogemos a continuación en la tabla 4.2 nuevos coeficientes cinéticos de velocidad de reacción:

Tabla 4.12: *Coeficientes cinéticos de velocidad de reacción modificados y condiciones iniciales (C.I.):*

k_{ij}	$k_1=0,2$	$k_5=0,1$	$k_9=0,5$
	$k_{_1}=0,01$	$k_{_5}=0,5$	$k_{_9}=0,01$
	$k_2=0,5$	$k_6=0,5$	$k_{10}=0,01$
	$k_{_2}=0,01$	$k_{_6}=0,01$	$k_{_{10}}=0,5$
	$k_3=0,1$	$k_7=0,5$	$k_{11}=0,25$
	$k_{_3}=0,01$	$k_{_7}=0,01$	$k_{_{11}}=0,26$
	$k_4=0,5$	$k_8=0,5$	$k_{12}=0,25$
	$k_{_4}=0,01$	$k_{_8}=0,01$	$k_{_{12}}=0,02$
C.I.	$cA_0=1$ mol/vol		
	$x_0=[cA_0; 0;0;0;0;0;0;0]$, fracción molar		
	$t= 10$ unidades de tiempo		

El perfil resultante de las concentraciones de los ocho componentes de los datos simulados con los datos de la tabla 4.2 es el siguiente:



Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.13: Variante del perfil de concentración vs tiempo, esquema reversible con estados de equilibrio intermedio, con datos de la tabla 4.12

$$\begin{bmatrix}
 -(k_1 + k_2) & k_{-1} & k_{-2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_1 & -(k_{-1} + k_3 + k_4) & k_{-3} & k_{-4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 k_2 & k_3 & -(k_{-2} + k_{-3} + k_{-5} + k_6) & k_5 & 0 & 0 & 0 & k_{-6} \\
 0 & k_4 & k_{-5} & -(k_{-4} + k_5 + k_7 + k_8 + k_{12}) & k_{-7} & k_{-12} & k_{-8} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & k_7 & -(k_{-7} + k_9) & k_{-9} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & k_{12} & k_9 & -(k_{-9} + k_{10} + k_{-12}) & k_{-10} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & k_8 & 0 & k_{10} & -(k_{-8} + k_{-10} + k_{11}) & k_{-11} \\
 0 & 0 & k_6 & 0 & 0 & 0 & k_{11} & -(k_{-6} + k_{-11})
 \end{bmatrix}$$

$$K_{ij} = \begin{bmatrix}
 -0.7000 & 0.0100 & 0.0100 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0.2000 & -0.6100 & 0.0100 & 0.0100 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0.5000 & 0.1000 & -0.1200 & 0.1000 & 0 & 0 & 0 & 0.0100 \\
 0 & 0.5000 & 0.5000 & -1.1300 & 0.0100 & 0.0200 & 0.0100 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0.5000 & -0.5100 & 0.0100 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0.2500 & 0.5000 & -0.0400 & 0.5000 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0.5000 & 0 & 0.0100 & -0.7600 & 0.2600 \\
 0 & 0 & 0.5000 & 0 & 0 & 0 & 0.2500 & -0.2700
 \end{bmatrix}$$

Los eigenvalores:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= -1.1938 & \lambda_2 &= 0.0280 & \lambda_3 &= -0.0613 & \lambda_4 &= -0.1972 \\ \lambda_5 &= -0.8737 & \lambda_6 &= -0.7186 & \lambda_7 &= -0.5961 & \lambda_8 &= -0.5273\end{aligned}$$

Los eigenvectores:

X_{λ_1}	X_{λ_2}	X_{λ_3}	X_{λ_4}	X_{λ_5}	X_{λ_6}	X_{λ_7}	X_{λ_8}
0.0011	-0.0005	-0.0008	-0.0008	-0.0002	-0.1123	0.0130	0.0001
-0.0078	-0.0011	-0.0012	-0.0022	-0.0001	0.1812	0.2209	-0.0008
-0.0465	-0.0317	-0.0470	-0.0403	0.0044	0.0281	-0.0859	0.0022
0.4803	-0.0323	-0.0046	-0.0340	0.0020	0.2497	0.1321	-0.0107
-0.3563	-0.0484	0.0167	-0.0744	0.0107	-0.5930	-0.8147	0.7142
0.3487	-0.9891	0.9808	-0.6292	-0.4894	-0.1123	0.4146	-0.6990
-0.6884	-0.0699	-0.0563	0.2892	0.8043	0.6205	0.2876	-0.0277
0.2115	-0.1118	-0.1801	0.7156	-0.3367	-0.3771	-0.0887	0.0227

Y la matriz modal resultante es:

X_{λ_1}	X_{λ_2}	X_{λ_3}	X_{λ_4}	X_{λ_5}	X_{λ_6}	X_{λ_7}	X_{λ_8}
	1.0e+03 *	1.0e+03 *		1.0e+03 *			1.0e+03 *
1.0000	0.0010	0.0010	1.0000	0.0010	1.0000	1.0000	0.0010
-7.1009	0.0025	0.0016	2.6122	0.0002	-1.6133	16.9963	-0.0109
-42.2744	0.0703	0.0623	47.6721	-0.0176	-0.2505	-6.6106	0.0281
436.7911	0.0716	0.0061	40.1723	-0.0082	-2.2228	10.1623	-0.1379
-324.0449	0.1074	-0.0222	87.9711	-0.0429	5.2790	-62.6880	9.2143
317.1156	2.1948	-1.2981	743.5049	1.9691	0.9993	31.8992	-9.0177
-626.0968	0.1552	0.0745	-341.7501	-3.2361	-5.5240	22.1258	-0.3572
192.3256	0.2481	0.2384	-845.6659	1.3548	3.3574	-6.8257	0.2924

Las correspondientes invariantes del tensor son:

$$I_1 = -4.1400$$

$$I_2 = 6.8790$$

$$I_3 = -7.9638e-05 = 0$$

Con las condiciones señaladas en la tabla 4.12, se obtienen las soluciones al sistema de ecuaciones lineales no homogéneas representado por la ecuación general (4.5):

$$\begin{array}{ll} \alpha_1 = 0.0019 & \alpha_5 = 0.0011 \\ \alpha_2 = -0.0001 & \alpha_6 = 0.8970 \\ \alpha_3 = 0.0085 & \alpha_7 = 0.0840 \\ \alpha_4 = 0.0075 & \alpha_8 = 0.0001 \end{array}$$

Como se puede observar, la matriz de los coeficientes K_{ij} del sistema complejo de ocho componentes tiene una solución para cada valor de sus parámetros, lo que da pie para interpretar que con el cambio de base de referencia se verifica el cambio de sistema tensorial, con sus invariantes y sus soluciones respectivas.

En otros términos, el análisis tensorial aplicado a un sistema complejo como el mostrado, se viene a constituir en una herramienta alterna para el análisis de las reacciones y sistemas reaccionantes complejos, de difícil asequibilidad por métodos analíticos convencionales. Los perfiles nos muestran que ante el cambio de los valores de los k_{ij} la respuesta es diferente, y los tiempos de alcance de la estabilidad de los sistemas es menor cuando los valores son bajos, y viceversa. Todo ello resulta innovador por el hecho de que los modelos en referencia, incluyendo el de Prater, Silvestri y Wei, son una representación de un sistema particular, a partir de los cuales no es posible llegar a la deducción de otros modelos ni permiten la manipulación de sus constantes cinéticas de velocidad, puesto en esos casos, los modelos si son intensivos y experimentales. Por lo que, a partir del modelo analizado, haciendo las modificaciones pertinentes podemos arribar a modelos de diversos sistemas reaccionantes complejos, desde el modelo de Wei & Prater, hasta los sistemas biológicos y ambientales, bajo el principio del uso y aplicaciones de tensores, como veremos a continuación.

4.2.1. ANALISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS MODELOS DERIVADOS.

En el análisis del modelo formulado en este trabajo, se observa una variedad de topologías que se muestran explícitamente para cada simulación, considerando que los valores de las constantes de velocidad pueden ser variados a discreción del investigador, naturalmente, es necesario el proponer criterios para tal fin. Se puede observar diversa respuesta del sistema de reacción a las modificaciones en los parámetros cinéticos de reacción, observable en los perfiles calculados. Por ejemplo, para el sistema ecuacional (4.1), ha sido necesario utilizar Runge Kutta 4, y así sucesivamente, en cada modelo abordado, se han aplicado diversas técnicas de simulación numérica, lo que nos permite arribar a los resultados que veremos a continuación.

4.2.1.1. COEFICIENTES CINÉTICOS Y CONDICIONES INICIALES DEL MODELO:

Algunas condiciones y parámetros de este sistema son susceptibles de manipular y que mediante simulación se determina cuan factible o no es alcanzar las condiciones estacionarias de equilibrio dinámico deseables, y, por extensión, el procedimiento sería aplicable a múltiples sistemas complejos, frecuentes en los procesos industriales. Considerando que los coeficientes específicos de velocidad de reacción son función de la temperatura y energía de activación, resulta de mucha importancia el operar un sistema bajo un estricto control de tales variables mediante sistemas de control necesario, susceptible de ser automatizados y simulados.

4.2.1.2. MODELO AMPLIADO DE REACCIONES COMPLEJAS REVERSIBLES

Es posible realizar modificaciones en los coeficientes cinéticos del modelo propuesto, y determinando las condiciones iniciales, el análisis

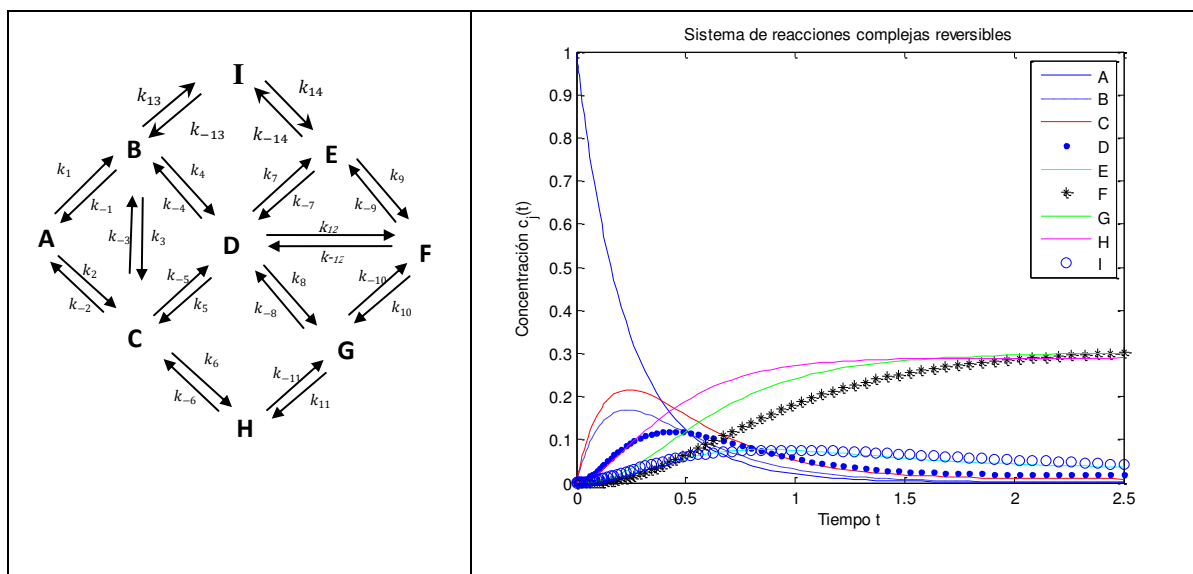
de posibilidades en la matriz de EDO, configura problemas de valor inicial, que se abordan utilizando Runge Kutta y para la probabilidad de respuesta mejorada, se utiliza el método predictor – corrector de cuarto orden de Adams – Bashforth – Moulton, incorporado en las rutinas del MatLab ODE113.

Aprovechando la flexibilidad del modelo presentado, se pueden incorporar otros componentes que permiten visualizar muchas otras topologías de sistemas reaccionantes complejos en fase heterogénea.

Tabla 4.13: *Nuevos coeficientes cinéticos para modelo de Prater, Silvestri & Wei:*

k_{ij}	$k_1=12,0$	$k_{-4}=0,1$	$k_8=12,5$	$k_{-11}=1,01$
	$k_{-1}=0,5$	$k_5=0,5$	$k_{-8}=0,1$	$k_{12}=11,0$
	$k_2=12,5$	$k_{-5}=12,0$	$k_9=12,5$	$k_{-12}=0,2$
	$k_{-2}=0,1$	$k_6=12,5$	$k_{-9}=0,1$	$k_{13}=1$
	$k_3=10,0$	$k_{-6}=0,1$	$k_{10}=10,1$	$k_{-13}=0$
	$k_{-3}=0,1$	$k_7=12,0$	$k_{-10}=0,1$	$k_{14}=0,5$
	$k_4=12,5$	$k_{-7}=0,1$	$k_{11}=11,0$	$k_{-14}=0$
C.I.	$cA_0 = 1 \text{ mol/vol}$			
	$x_0 = [cA_0; 0; 0; 0; 0; 0; 0; 0], \text{ fracción molar}$			
	$t = 2, \text{ unidades de tiempo}$			

Sobre la base de la tabla 4.10 se han realizado cambios en los coeficientes K_{ij} , lo que permite definir nuevas topologías.



Ref.: Elaboración propia del autor

Figura 4.14. Perfiles de concentración vs tiempo para un sistema reversible complejo típico, concordante con el modelo de Prater, Silvestri y Wei

4.3. ANÁLISIS DE OTROS SISTEMAS COMPLEJOS

Con el propósito de tener una visión integral del modelamiento de los sistemas reaccionantes complejos en fase heterogénea, se han abordado diversos modelos, correspondiendo cada uno a uno o más campos de aplicación y existencia real tanto en el área de la ingeniería de las reacciones químicas como en los sistemas ambientales, biológicos e industriales. Por tal motivo, a continuación se muestran algunos modelos representativos.

4.3.1. ANÁLISIS DE LA REACCIÓN CATALÍTICA DEL NH_3 .

La dinámica de una planta química de obtención de amoníaco, está enmarcada dentro de las relaciones entre los elementos de control y la operación de los procesos en estado no estacionario (capacidad de producción, calidad y variedad), restricciones de operación (seguridad, controlabilidad y performance), y procedimientos de operación (descomposición de los procesos en las operaciones unitarias, acciones de la secuencia de operaciones y los estados estacionarios intermedios), todo lo cual debe estar sujeto al control de procesos (analógico, digital, on/off,

secuencias) para la dinámica de operaciones (arranque, cambios de velocidades de capacidad, cambios de salidas de productos, cierre).

La reacción global es exotérmica, llevada a cabo en fase líquida, a un nivel de presión suficientemente alta para alcanzar la ebullición. El reactante A es alimentado en exceso, porque el reactante B debe ser convertido totalmente a la salida. El exceso de A es usado para absorber el calor de reacción y limitar las subidas de la temperatura adiabática. El nivel de conversión del reactante B es el más importante de los requerimientos de operación. Asimismo, una velocidad de reacción promedio mínima y un TR suficiente en el sistema son necesarios para asegurar la conversión de B durante la operación del reactor.

El flujo de A es controlado de manera proporcional con el flujo de B tan pronto como el reactante B haya alcanzado un flujo mínimo estimado. La alimentación total al reactor es incrementada hasta alcanzar la capacidad mínima de planta, siempre y cuando el flujo de ambos reactantes esté en el set point requerido inicial, y la temperatura de salida del reactor esté debajo de la temperatura límite mínima. Los flujos de ambos reactantes son expresados como función del tiempo adimensional σ (como porcentajes de rango del caudalímetro). El flujo de A al $\sigma = 0$ es a la capacidad requerida; al $\sigma = 0.1$ arranca el bombeo de B. Durante el período $\sigma = 1.47$ hasta $\sigma = 1.70$, no se bombea B debido a una falla de bomba. Al $\sigma = 1.70$ se reinicia el bombeo de B. A $\sigma = 3.00$ el flujo al reactor es regulado hasta alcanzar la capacidad mínima de planta, lo cual se alcanza a $\sigma = 5.50$

Para la reacción:



Donde:

B: es el reactante principal (limitante);

A: es el reactante en exceso;

r_B : velocidad de reacción promedio mínimo;

RTD: debe ser suficiente para que $X_B = 1$.

Las ecuaciones derivadas para el balance de materia son:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -v_f \frac{\partial C_A}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 C_B \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = -v_f \frac{\partial C_B}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_1 C_B \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = -v_f \frac{\partial C_C}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} - k_1 C_B \quad (4.24)$$

La ecuación del balance de energía para el fluido:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v_f \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\lambda_{ax}}{\rho C_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \frac{4U}{\rho C_p d_1} (T - T_w) - \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} k_1 C_B \quad (4.25)$$

La del balance de energía para el recipiente del reactor:

$$\frac{\partial T_w}{\partial x} = \frac{4U d_1}{\rho_w C_{p_w} (d_2^2 - d_1^2)} (T - T_w) \quad (4.26)$$

Donde:

v_f : velocidad del fluido (o ϕ_v en notación adimensional)

T_w : temperatura de la pared del reactor (a $t=0$, $T_w = T_{\text{fluido}}$).

La velocidad del fluido (v_t), o en notación adimensional (ϕ_v), es una función del tiempo, (t) y la temperatura de la pared del reactor (T_w), al tiempo 0 es igual a la temperatura del fluido. Los parámetros v_f , C_{B_0} y T_0 pueden ser ajustados libremente dentro de los límites de operación por el operador de planta o por el sistema de control de proceso, y pueden ser clasificados como variables manipulables o ajustables de acuerdo a la nomenclatura en uso en la teoría de control. En la tabla de abajo se anotan las condiciones de operación del reactor de NH_3 , utilizadas por Verwijs et al, (1995):

Tabla 4.14: Condiciones iniciales y de frontera del sistema NH_3

Condiciones iniciales:	Condiciones de frontera:
$t = 0; C_A(x, t) = C_A(x, 0)$	$t \geq 0, x = 0; C_A(x, t) = C_{A_0}(t)$
$C_B(x, t) = C_B(x, 0) = 0$	$C_B(x, t) = C_{B_0}(t)$
$-C_C(x, t) = C_C(x, 0)$	$C_C(x, t) = C_{C_0}(t) = 0$
$T(x, t) = T(x, 0)$	$T(x, t) = T_0(t)$
$T_w(x, t) = T_w(x, 0) = T(x, 0)$	$t \geq 0, x = L; \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2}$ $= \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0$

Es necesaria la determinación de algunos parámetros adimensionales como el número de Péclet (método de Wen & Fan), para medir la advección y la difusión térmica de los fluidos asociados con la reacción del amoníaco.

$$Pe = \frac{v_f \times L}{D_{ax}} \quad (4.27)$$

$$\frac{1}{B_0} = \frac{3 \times 10^7}{Re^{2.1}} + \frac{1.35}{Re^{1/8}} \quad (4.28)$$

$$Pe_m = \frac{v_f \times L}{D_{ax}} = \frac{L}{d_1} \frac{v_f d_1}{D_{ax}} = \frac{L}{d_1} \times B_0 \quad (4.29)$$

Para v_f y C_{B_0} se introducen valores de referencia adicionales, dando las siguientes variables adimensionales:

$$\phi_v = \frac{v_f}{v_r}; \phi_v = \frac{C_{B_0}}{C_{Br}}; v_\theta = \frac{T_0}{T_r} \quad (4.30)$$

Donde: v_r y C_{Br} : son variables de referencia al valor actual v_f y C_{B_0} al estado estacionario del reactor a su máxima capacidad.

T_r : T_0 : temperatura de entrada al reactor.

Las ecuaciones transformadas adimensionalmente:

Balance de materia de componente B (concentración adimensional de B, Γ_B):

$$\frac{\partial \Gamma_B}{\partial \sigma} = -\phi_v \frac{\partial \Gamma_B}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_{mr}} \frac{\partial^2 \Gamma_B}{\partial Z^2} - Da_r k \Gamma_B \quad (4.31)$$

Balance de energía para el fluido:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \sigma} = -\phi_v \frac{\partial \theta}{\partial Z} + \frac{1}{Pe_{hr}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial Z^2} - U^* Da_r (\theta - \theta_w) + \Delta \theta_{odr} Da_r k \Gamma_B \quad (4.32)$$

Balance de energía para el recipiente del reactor:

$$\frac{\partial \theta_w}{\partial \sigma} = Da_r U^* w_h (\theta - \theta_w) \quad (4.33)$$

Condiciones iniciales:

$$\begin{aligned} \sigma = 0; \quad \Gamma_B(z, \sigma) = \Gamma_B(z, 0) = 0 \\ \theta(z, \sigma) = \theta(z, 0) \\ \theta_w(z, \sigma) = \theta_w(z, 0) = \theta(z, 0) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} \sigma \geq 0 \text{ y } z = 1; \quad \frac{\partial^2 \Gamma_B}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = 0 \\ \sigma \geq 0 \text{ y } z = 0; \quad \Gamma_B(0, \sigma) = \Gamma_{B0}(\sigma) = \psi_B \\ \theta(0, \sigma) = \theta_0(\sigma) = v_0 \end{aligned} \quad (4.35)$$

(4.30) – (4.32): corresponden a la respuesta del sistema como función de la velocidad del fluido ϕ_v , la concentración del reactante B a la entrada al reactor ψ_B , y de la temperatura de entrada al reactor v_0 empezando a la condición inicial $\sigma=0$ como punto de referencia, respectivamente.

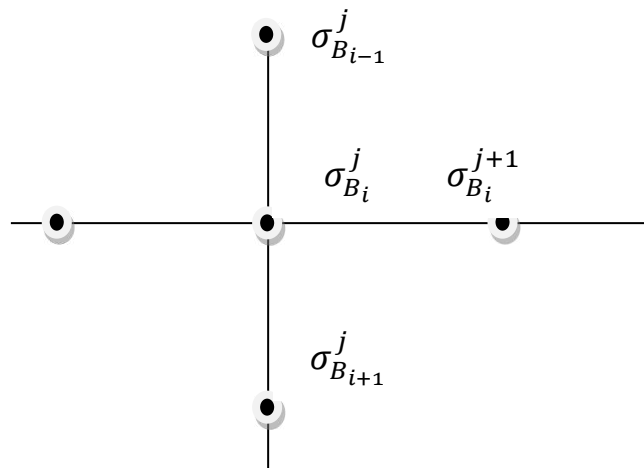
Se debe utilizar una malla uniforme con 501 puntos de cuadrícula (para la discretización). Haciendo la discretización del balance de materia del componente B en la ecuación (4.31):

Tabla 4.15: Valores de los parámetros estimados y coefic. de variación con $\Delta\theta_{adr} = 0.34$ y $\omega_h = 11.76$

Parámetro	Valor estimado de partida	Coeficiente de Variación (%)
Γ	20.2	0.31
Da_r	0.41	0.26
Pe_{mr}	196.0	0.57
Pe_{hr}	42.0	1.21
U^*	160.0	1.15

La función: $\Gamma_B = \Gamma_B(z, \sigma)$ depende de z , σ . Entonces tenemos:

$$\sigma_B(z_i, \sigma_j) = \sigma_{B_i}^j$$



Luego:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{h} \quad \text{Diferencias finitas para la primera derivada}$$

$$f''(x_i) = \frac{f(x_{i+1}) - 2f(x_i) + f(x_{i-1}))}{h^2} \quad \text{Dif. finitas para la segunda derivada}$$

En el punto (z_i, σ_j) en la ecuación (4.33) se convierte (4.36):

$$\frac{\Gamma_{B_i}^{j+1} - \Gamma_{B_i}^j}{\Delta\sigma} = -\phi_v \times \frac{\Gamma_{B_i}^{j+1} - \Gamma_{B_i}^j}{\Delta z} + \frac{1}{Pe_{mr}} \times \frac{\Gamma_{B_{i+1}}^j - 2\Gamma_{B_i}^j + \Gamma_{B_{i-1}}^j}{(\Delta z)^2} - D_{ar} \times k \times \Gamma_B \quad (4.36)$$

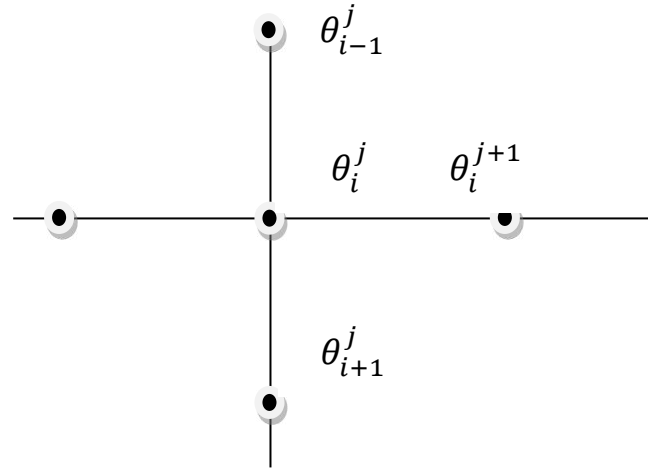
Despejando $\Gamma_{B_i}^{j+1}$:

$$\Gamma_{B_i}^{j+1} = \frac{\Gamma_{B_i}^j (\Delta z + \Delta\sigma \times \phi_v) + \frac{\Delta\sigma \times \Delta z}{Pe_{mr}} \times \left[\frac{\Gamma_{B_{i+1}}^j - 2\Gamma_{B_i}^j + \Gamma_{B_{i-1}}^j}{(\Delta z)^2} - D_{ar} \times k \times \Gamma_B \right]}{\Delta z + \Delta\sigma \times \phi_v} \quad (4.37)$$

Discretización del balance de energía para el fluido:

$$\frac{\partial\theta}{\partial\sigma} = -\phi_v \times \frac{\partial\theta_B}{\partial z} + \frac{1}{Pe_{hr}} \times \frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} - U^* \times Da_r (\theta - \theta_w) + \Delta\theta_{adr} \times Da_r \times k \times \Gamma_B \quad (4.38)$$

La función $\theta = \theta(z, \sigma)$ depende de z, σ . Entonces, tenemos: $\theta(z_i, \sigma_j) = \theta_i^j$



Aplicamos diferencias finitas, para la primera y segunda derivada de la ecuación del balance de energía para el fluido, en la ecuación (A.1.18).

Luego, en el punto (z_i, σ_j) , la ecuación (A.1.18) se convierte en:

$$\begin{aligned} \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_i^j}{\Delta\sigma} = & -\phi_v \times \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_i^j}{\Delta z} + \frac{1}{Pe_{hr}} \times \frac{\theta_{i+1}^j - 2\theta_i^j + \theta_{i-1}^j}{(\Delta z)^2} - U^* \times Da_r (\theta - \theta_w) \\ & + \Delta\theta_{adr} \times Da_r \times k \times \Gamma_B \end{aligned}$$

Despejando θ_i^{j+1} :

$$\theta_i^{j+1} = \frac{\theta_i^j (\Delta z + \Delta \sigma * \phi_v) + \frac{\Delta \sigma \Delta z}{Pe_{hr}} \left[\frac{\theta_{i+1}^j - 2\theta_i^j + \theta_{i-1}^j}{(\Delta z)^2} - U^* Da_r (\theta - \theta_w) + \Delta \theta_{adr} Da_r k \Gamma_B \right]}{(\Delta z + \Delta \sigma \phi_v)} \quad (4.39)$$

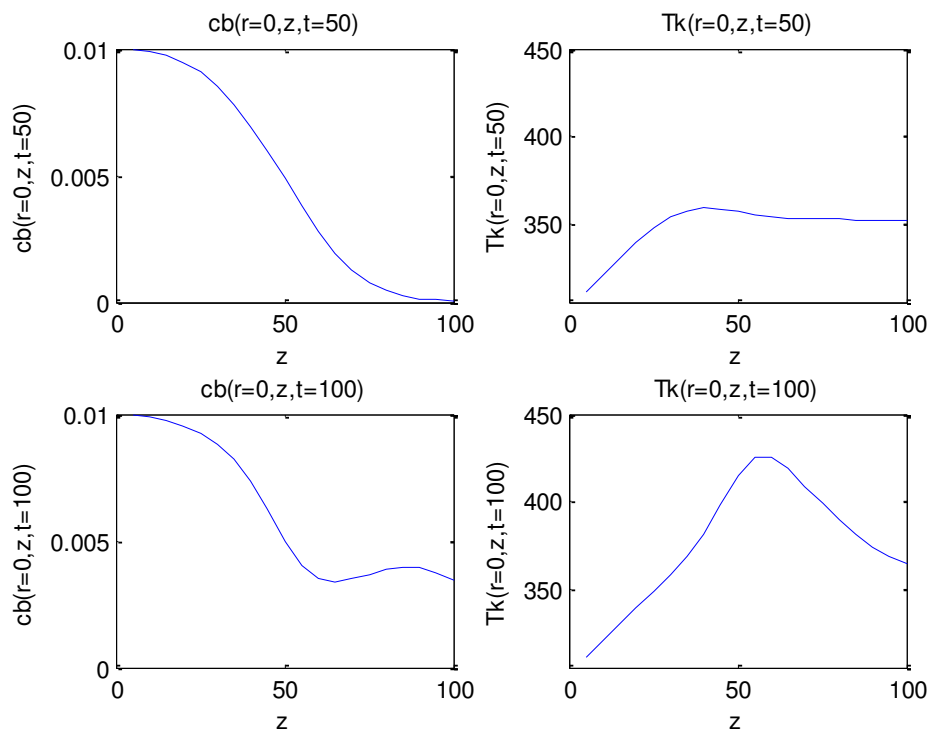
Discretización del balance de energía para el recipiente del reactor:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_w}{\partial \sigma} &= Da_r U^* \omega_h (\theta - \theta_w) \\ \theta_w &= \theta_w(\sigma) \\ \frac{\theta_{w_i}^{j+1} - \theta_{w_i}^j}{\Delta \sigma} &= Da_r U^* \omega_h (\theta - \theta_w) \end{aligned} \quad (4.40)$$

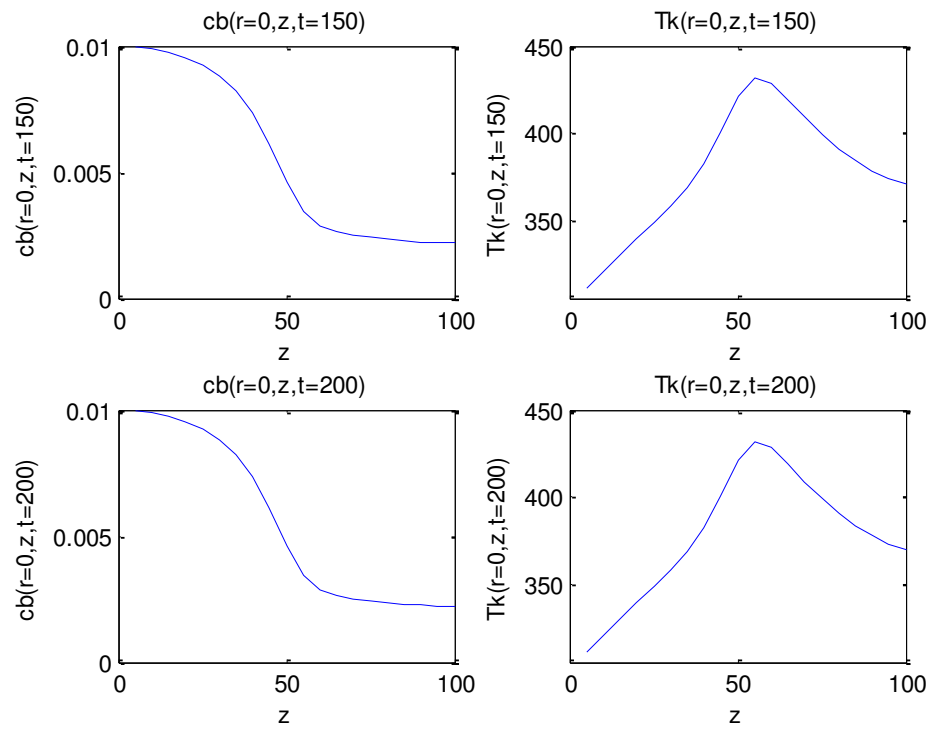
Despejando $\theta_{w_i}^{j+1}$:

$$\theta_{w_i}^{j+1} = \theta_{w_i}^j + \Delta \sigma [Da_r U^* \omega_h (\theta - \theta_w)] \quad (4.41)$$

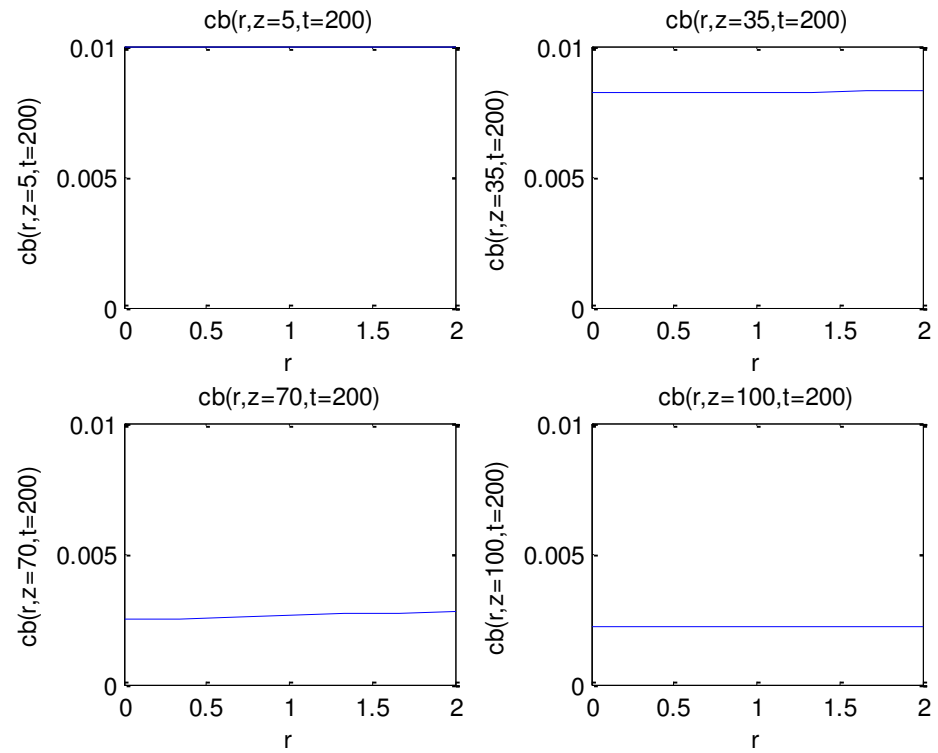
Las ecuaciones (4.37), (4.39) y (4.41) se programan y simulan, a las condiciones iniciales y de frontera antes referidas. A continuación se muestran las gráficas que representan los diferentes perfiles del funcionamiento del reactor PFR, como se detalla:



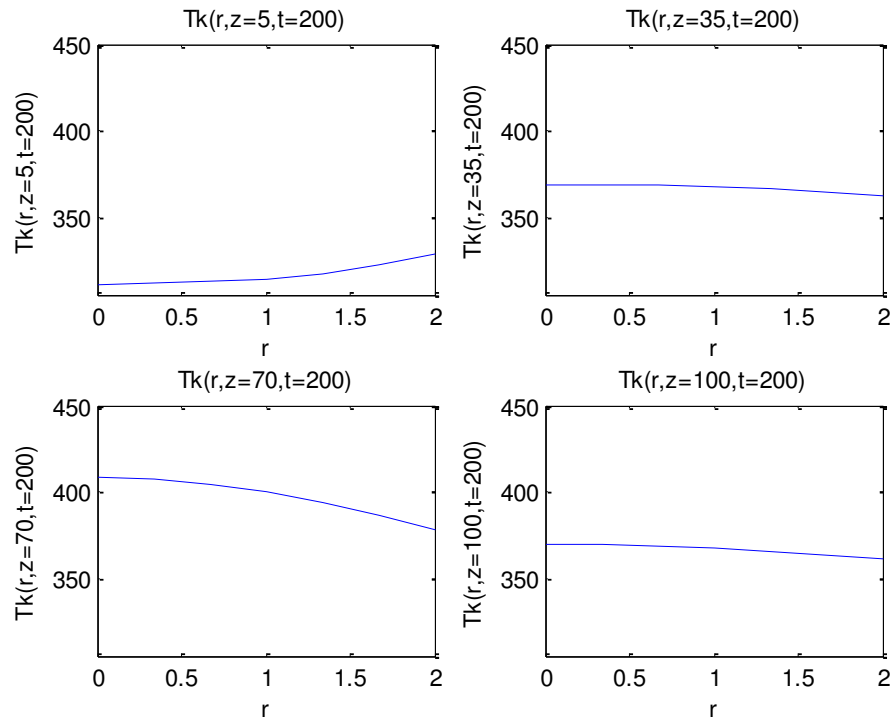
(a)



(b)

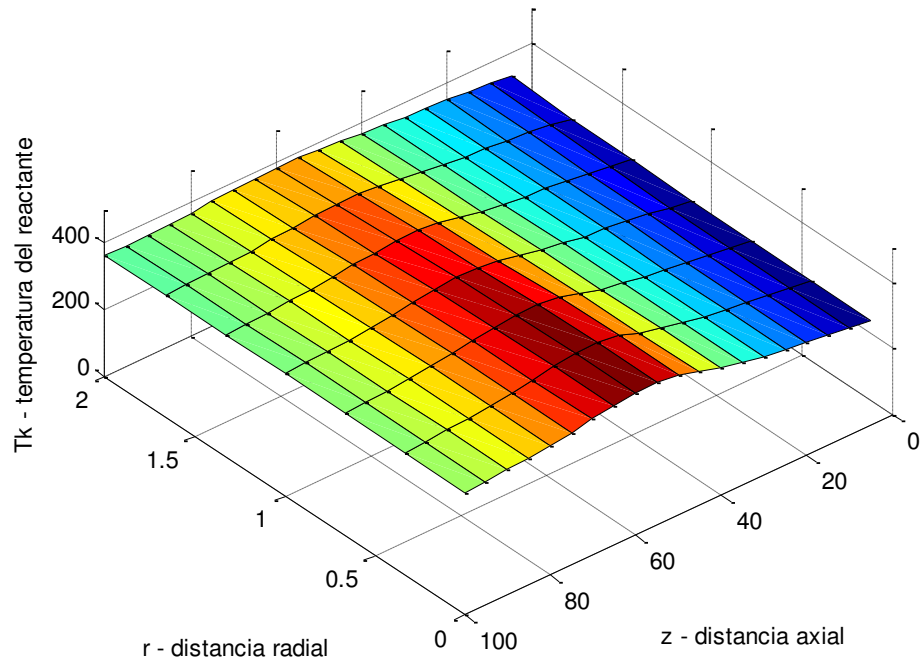


(c)

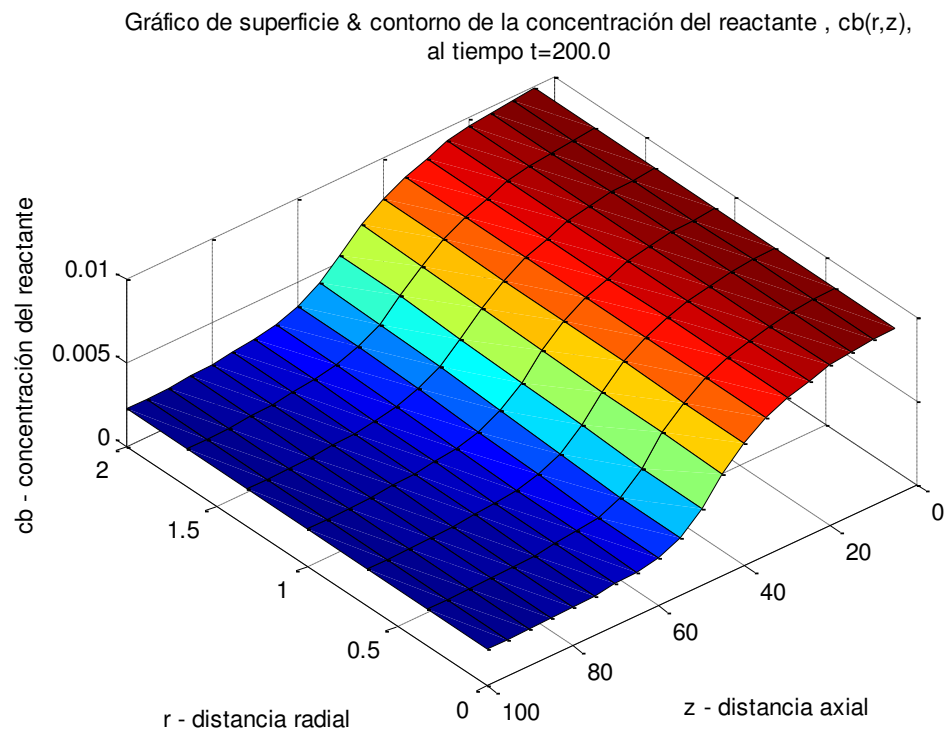


(d)

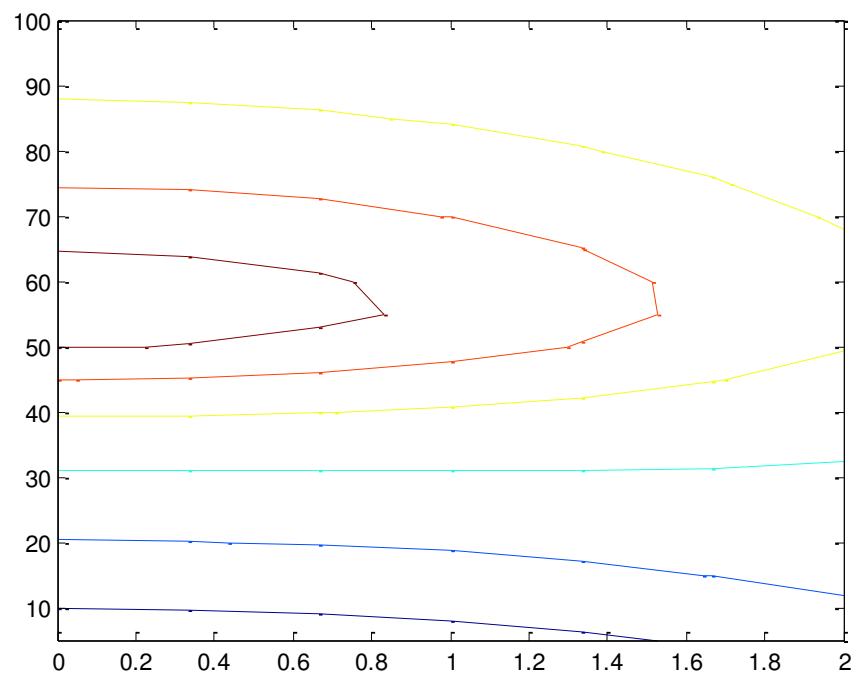
Grafico de contorno & superficie de la temperatura del reactante, $T_k(r, z)$, al tiempo $t=200.0$



(e)



(f)



(g)

Ref.: Gráficas propias del autor

Figura 4.15: Graficas (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) de las ecuaciones (4.22) a (4.33) espacial de variables adimensionales

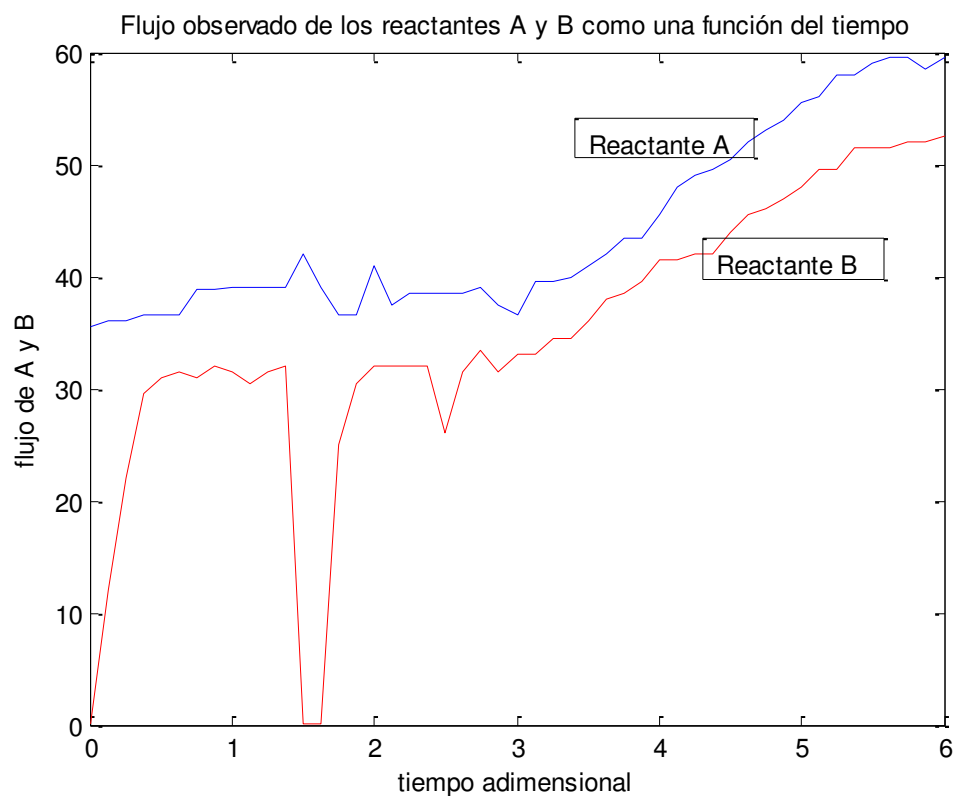
El análisis dinámico de un reactor de flujo tapón (PFR), por balance de materiales, energía, velocidad de reacción, difusión y convección, permite, con las variables y parámetros para este modelo (en unidades cgs): Concentración del reactante, (c_b); Temperatura, (T); Constante de velocidad de Reacción, (k_r); Tiempo (t); Posición radial, (r); Posición axial, (z); Concentración de entrada, ($c_{b0} = 0.01$); Temperatura de entrada ($T_0 = 305$); Temperatura de pared ($T_W = 355$); Radio de reactor ($r_0 = 2$); Longitud del reactor ($z_l = 100$); Velocidad lineal ($v = 1$); Difusividad másica ($D_c = 0.1$); Difusividad térmica ($D_t = k/(\rho \cdot C_p) = 0.1$); Densidad de líquido ($\rho = 1.0$); Calor específico de líquido ($C_p = 0.5$); Calor de reacción ($\Delta H = -10,000$); Constante específica de velocidad ($k_0 = 1.5 \times 10^9$); Energía de activación ($E = 15,000$); Constante de los gases ($R = 1.987$). Todos los datos referidos corresponden a valores aproximados a los que serían en un reactor real. Y para efectos de simulación, se ha considerado que son de utilidad práctica.

Hay que observar que esos son dos casos, correspondientes a los dos valores de la constante específica de velocidad, k_0 . Esto es un parámetro sensitivo a partir de su dependencia del término fuertemente no lineal (dependencia de la temperatura de Arrhenius) en ec. (3). Así, dos valores son programados $k_0 = 1.5 \times 10^9$, 2.0×10^9 , para indicar el efecto de k_0 .

La solución para este sistema, $c_b(r,z,t)$ y $T(r,z,t)$ (es calculada por una integración de Euler de paso fijo en t . También, la elección de un paso en Euler es sensible por la no linealidad de la ecuación.

El sistema de reacción derivado de la reacción global (4.21) es exotérmica. Antes del mezclador los reactantes A y B están en fase líquida a una temperatura y presión suficientemente alta para evitar la ebullición. El reactante A, (H_2), es agregado en exceso, porque el reactante B, (N_2), debe ser totalmente convertido, y también para absorber el calor de reacción y limitar la subida de temperatura adiabática. La conversión absoluta del reactante B es lo deseable, lo cual se alcanza con una velocidad de reacción mínima promedio y un suficiente tiempo de residencia en el sistema durante la operación del reactor.

La adimensionalización de las variables permite establecer las relaciones de flujo, calor y difusión, a lo largo del tiempo, como se muestra en la gráfica siguiente:



Ref.: Graficación propia del autor.

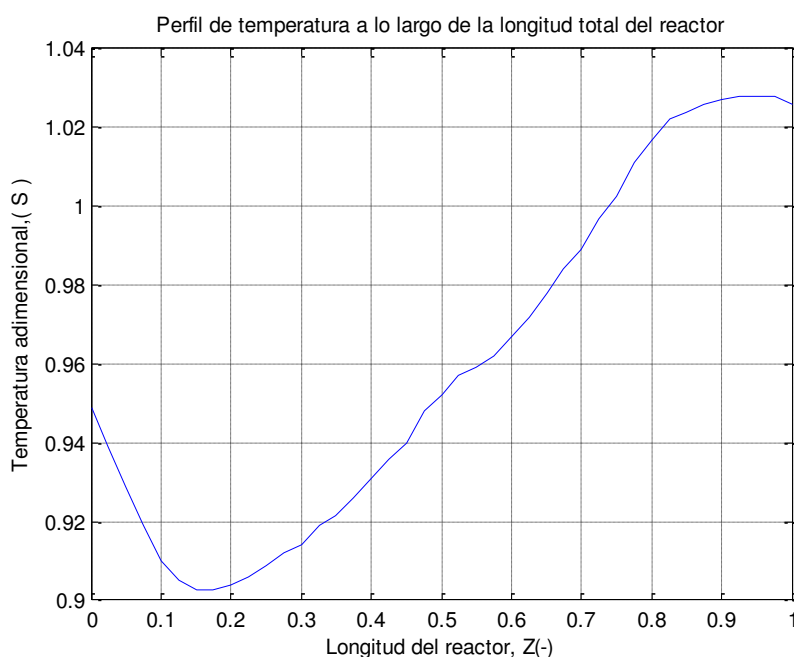
Figura 4.16. Perfil de concentraciones de A y B vs tiempo adimensional

La gráfica del perfil inicial de temperatura adimensional $\theta(z, 0)$ a $\sigma = 0$ sobre el reactor completo, da un perfil donde los puntos representan los datos procesados y la curva sólida la aproximación de los valores de la temperatura entre los termoelementos (según datos originales de Akima, 1970).

Tabla 4.16: Flujos de A y B vs tiempo adimensional

σ (tiempo)	0	0.25	0.50	0.75	1.0	1.25	1.50	1.75	2.0	2.25	2.50	2.75	3.00
% (flujo A)	35	37	37	38.8	39.9	39.8	42	37.5	39	39	39	39.5	39.5
% (flujo B)	0.01	20.5	31.5	32	31.5	32	0.01	30	33.5	33	24.5	33.5	32
σ (tiempo)	3.25	3.50	3.75	4.00	4.25	4.50	4.75	5.0	5.25	5.50	5.75	6	3.25
% (flujo A)	39.5	41	44	45	49	52	54	55	57	58	60	60.5	39.5
% (flujo B)	33.5	35	36.5	42	42.5	46	47.5	48	51.5	52	52.5	53	33.5

Esos valores aproximados son usados en el presente modelo de reactor.



Ref.: Gráfica propia del autor¹²

Figura 4.17: Perfil de temperatura adimensional vs Longitud del reactor

En la figura (4.15), se muestra la temperatura adimensional de entrada al reactor v_0 como función del tiempo. La forma de la curva es influenciada por los cambios de paso en el flujo total a lo largo del sistema debido al

inicio o parada del bombeo del reactante B y poniendo al precalentador del reactor dentro o fuera de servicio en el mismo momento.

4.3.2. *ANÁLISIS DE ESTABILIDAD DE UN REACTOR CSTR DE VAN DE VUSSE*

Durante la década de los 90 se dio una recurrente atención a la necesidad de evaluar estructuralmente las propiedades de estabilidad de la dinámica input – output de los reactores de flujo, considerando que las leyes del flujo llevan hacia acciones de control y estabilidad asintótica global o local, con ciertas regiones estimadas explícitamente. van de Vusse (1964) planteó el siguiente sistema de reacción:



Donde, B es el producto deseado y C y D sub productos indeseados. En este caso, el tratamiento de selectividad isotérmica, es un esquema sensible de la cinética de los reactores PFR y CSTR. Para el sistema de reacción isotérmica–consecutiva, el mezclado favorece la formación del último producto, y el rendimiento del intermedio es menor que en ausencia de mezclado para una conversión definida. Y, por otro lado, para las reacciones simultaneas isotérmicas, el mezclado favorece las reacciones de orden bajo, y si cada reacción es del mismo orden, la razón del producto no es afectada por el mezclado.

En un PFR se favorece la formación de B, y la formación del subproducto de primer orden, el indeseado D, es mejor suprimido en CSTR. Van de Vusse trató este sistema para los extremos PFR y CSTR como una función de las proporciones de las constantes de velocidad.

$$K_1 = \frac{k_3 A_0}{k_1} \quad y \quad K_2 = \frac{k_2}{k_1}$$

Donde A_0 es la concentración inicial de A.

Para analizar la estabilidad de los reactores PFR y CSTR según el criterio de van de Vusse, se describió el mecanismo de reacción complejo de van de Vusse usando la reacción la transformación del ciclopentanodieno (componente A) a ciclopentanol (componente B), y una reacción paralela que produce el dicitopentadieno (componente D). Además, el ciclopentanol reacciona dando origen al producto indeseado ciclopentanodiol (componente C).

Tabla 4.17: *Parámetros del reactor CSTR*

$k_{01}=2.145 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$	$k_{02}=2.145 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$	$k_{03}= 1.5072 \times 10^8 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$E_1/R=9758.3 \text{ K}$	$E_2/R=9758.3 \text{ K}$	$E_3/R=9758.3 \text{ K}$
$h_1 = -4200 \text{ kJ} \times \text{kmol}^{-1}$	$h_2 = 11000 \text{ kJ} \times \text{kmol}^{-1}$	$h_3 = 41850 \text{ kJ} \times \text{kmol}^{-1}$
$V_r = 0.01 \text{ m}^3$	$\rho_r = 934.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$C_{pr} = 3.01 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$CA_0=5.1 \text{ kmol} \times \text{m}^{-3}$	$C_{pc} = 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$A_r = 0.215 \text{ m}^2$
$MC= 5 \text{ kg}$	$Tr_0 = 387.05 \text{ K}$	$U = 67.2 \text{ kJ} \cdot \text{Min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
$q_r=2.365 \cdot 10^{(-3)} \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$	$C_{Bo} = 0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	$Q_C=-18.5583 \text{ kJ min}^{-1}$

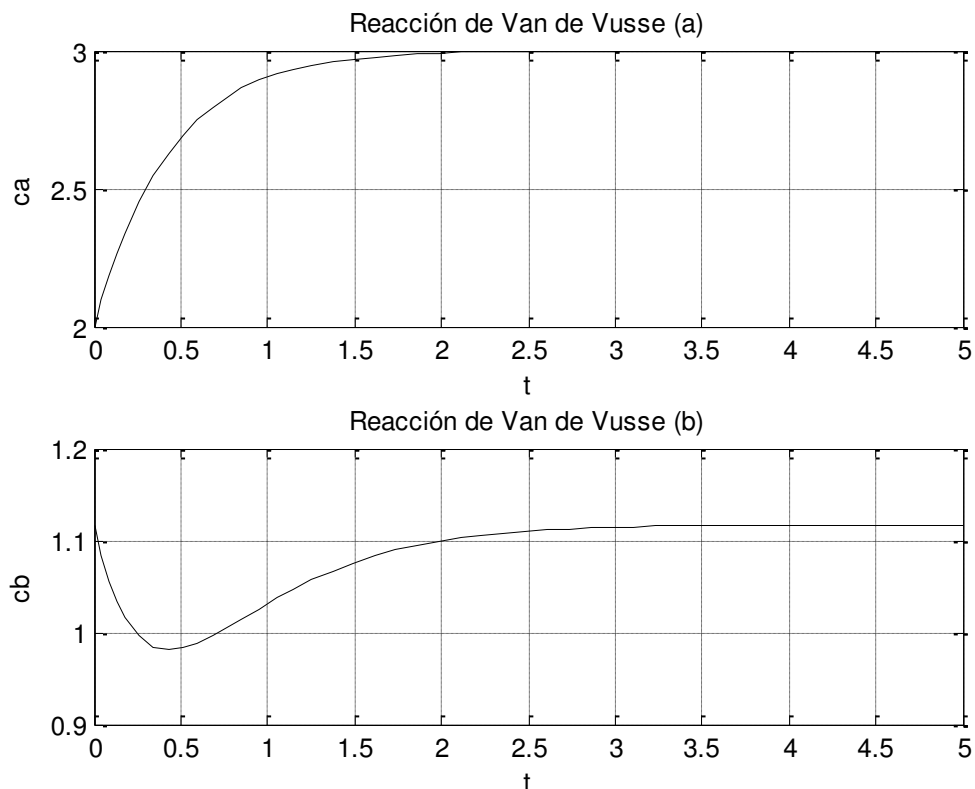
Ref. Vojtesek, J. & Dostal, P., (2009), *Simulation of adaptive control of continuous stirred tank reactor*, *Review scientific paper, Czech Republic*, p. 133-144

Se obtienen los siguientes resultados que son los puntos de estabilidad operacional

$x_0 =$

2.0000

1.1170



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.18: Perfiles de estabilidad de un reactor CSTR – Concentración vs tiempo de la reacción de van de Vusse.

4. 3.3. ANÁLISIS DE LOS SISTEMAS CAÓTICOS DE LORENZ

A partir de los años 60, debido a las alteraciones climáticas y el incremento del CO_2 en la atmósfera, muchos científicos se abocaron al modelamiento del clima. Fue Lorenz, del MIT, en 1963, quien utilizó las E.D. de Navier – Stokes para plantear el Modelo climático.

El panel intergubernamental del cambio climático, (IPCC, Grupo de trabajo I, 2001 y, Baethgen & Martino, 2001), expone sus proyecciones en la variación de la temperatura global de la Tierra debido a las emisiones antrópicas de CO_2 , y otros gases de efecto invernadero (CH_4 , N_2O , vapor de agua, ozono), y estima que la temperatura global de la Tierra podría aumentar entre 1° y 3.5°C para el año 2100, lo cual significaría el mayor cambio desde la última era glaciaria hace

10,000 años. La causa del calentamiento está en el incremento de la quema de combustibles fósiles (que se ha producido desde el inicio de la era industrial en 1750), la deforestación y el aumento de áreas de cultivo. El cambio climático en nuestro litoral por efecto de las emisiones de CO₂ de origen antrópico y la variación de la temperatura por las corrientes marinas permiten establecer cierta dependencia, que explicaría estos cambios, a la vez de plantear la posibilidad de recomendar y prevenir sus efectos colaterales. Son factores el crecimiento poblacional, (hoy somos 7,200 millones de humanos en todo el planeta), y si bien es cierto que en el Perú hay 30 millones (0,429%) y en América del Sur 320 millones, haciendo el 4,57% de la población total, los impactos climáticos son globales y se manifiestan periódica o aperiódicamente en todas regiones. El Instituto del Mar del Perú, (IMARPE) y el Institut de recherche pour le développement, (IMARPE, 2010), llegan a la conclusión de que desde las épocas ancestrales, América del Sur, y las Civilizaciones andinas han tenido épocas de apogeo y decadencia los cuales impactaban en la productividad pesquera y por ende en el desarrollo de la sociedad. En la actualidad, el clima se ve afectado por ambos, por fluctuaciones naturales y por efectos antropogénicos, los que vienen a determinar incrementos significativos en las concentraciones de los gases de efecto invernadero, que superan estadísticamente las concentraciones de los mismos gases de otros tiempos. Existe una dependencia de estas variaciones con las alteraciones de las temperaturas oceánicas por efectos de las corrientes marinas y las emisiones de CO₂, que permiten utilizar las ecuaciones del modelo de Lorenz para vincularlas en las mediciones realizadas por IMARPE.

A partir de los años 60, debido a las alteraciones climáticas y el incremento del CO₂ en la atmósfera, muchos científicos se abocaron al modelamiento del clima. El modelo de Lorenz es el siguiente:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \delta(y - x) \\ \frac{dy}{dt} &= rx - y - xz \\ \frac{dz}{dt} &= xy - bz\end{aligned}\tag{4.43}$$

Donde:

x = razón de rotación del sistema

y = gradiente de temperatura

z = desviación de la temperatura

δ = número de Prandtl: [viscosidad cinemática] / [conductividad térmica]

r = diferencia de temperatura entre la base y el tope del sistema

b = razón entre la longitud y altura del sistema.

El sistema de ecuaciones diferenciales que representa el modelo (4.43) de Lorenz se ha abordado mediante uno de los métodos de resolución de problemas del valor inicial, en este caso, el sistema caótico es de convección atmosférica derivado por Lorenz.

Como referencia, vamos a considerar en primer término los valores originales del autor de la referencia, es decir sus valores experimentales para $\delta = 10$, $r = 28$ y $b = 8/3$, (valores estimados de acuerdo a las condiciones climáticas del lugar de experimentación), conocidos como parámetros del atractor de Lorenz, que al incluirlos dentro del sistema originan:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= 10y - 10x \\ \frac{dy}{dt} &= 28x - y - xz \\ \frac{dz}{dt} &= xy - \frac{8}{3}z\end{aligned}\tag{4.44}$$

Cuyas condiciones iniciales están dadas por:

$$x(0) = 3$$

$$y(0) = 3$$

$$z(0) = 20$$

En su modelo climático Lorenz comprobó que ínfimas variaciones de entrada, comparables a una pequeña borrasca local, se convertían, en breve tiempo, en enormes variaciones de salida de su ordenador. Esto es lo que, en tono jocoso, se conoce por "efecto mariposa", a saber, el hecho de que si hoy agita, con sus alas,

el aire de Pekín una mariposa puede modificar el clima de Nueva York del mes que viene.

Los sistemas caóticos comprenden la transición entre los sistemas resolubles y los cercanamente resolubles, y aquellos que son completamente estocásticos o al azar. Son sistemas inestables que dependen en mucho de las condiciones iniciales, y una mínima variación de las condiciones iniciales hace que el sistema evolucione de manera totalmente distinta. La solución de un oscilador armónico se mueve en círculo o en elipse, pero los sistemas más complejos requieren herramientas sofisticadas como las funciones elípticas, pero el principio es el mismo.

Usualmente, los sistemas al azar son analizados utilizando promedios, y el proceso de promediar puede mapear millones de variables en una constante simple. En algunos casos, el modelo final puede ser uno completamente estático. Los detalles de la promediación pueden ser extremadamente difíciles de construir. En muchos casos, el análisis es facilitado por el conocimiento de la respuesta de los experimentos de laboratorio. Se proponen sistemas dinámicos hipotéticos como modelos para observar la ocurrencia de componentes individuales del sistema. Aquí las simetrías son solo aproximaciones o simplemente no existen, por lo que las herramientas para el análisis son numéricas y gráficas con ayuda computarizada. Aquí, la idea primordial es que el desempeño de los sistemas no es predecible excepto para una gran cantidad de casos, como el lanzamiento de una moneda 5000 veces, lo que lleva a una estadística de probabilidad. El mundo natural es un completo proceso al azar. La estadística es usada para llenar los huecos entre la teoría y la realidad. Todos los modelos tienen un inevitable error de modelamiento, en la mayoría de los casos, esto se da en el umbral de la detectabilidad, como ocurre con los fenómenos meteorológicos, los movimientos de las placas tectónicas, los fluidos en régimen turbulento, etc.

El sistema (4.44) corresponde al modelo climático caótico de Lorenz, que representan la dinámica en el tiempo de los gradientes de temperatura, la rotación difusional y la desviación de la temperatura en un rango de temperatura

(entre una base y un tope) de un sistema, determinando cambios caóticos de longitud y altura del mismo, por efecto de la viscosidad y la conductividad del mismo.

Para la evaluación del comportamiento de éste sistema, Lorenz estableció las condiciones iniciales para:

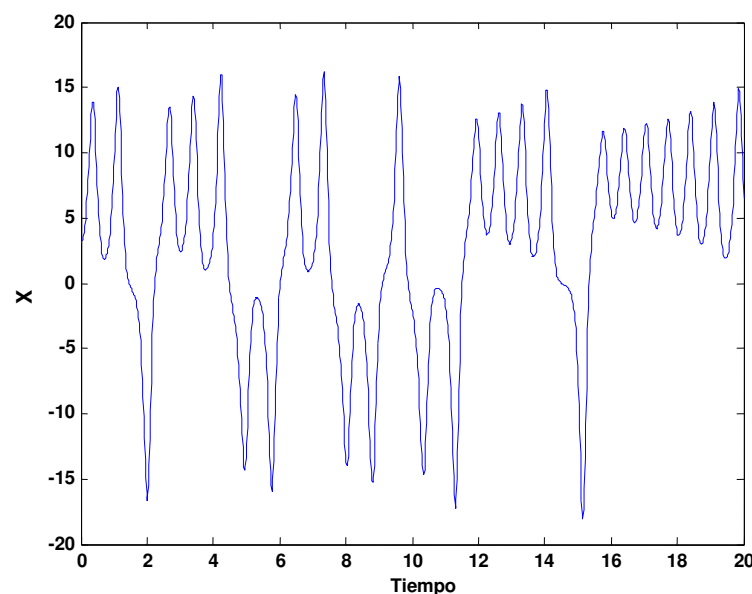
$$x(0) = 3; y(0) = 3; z(0) = 20;$$

Sobre la base de tiempo de 10 unidades y los datos experimentales para los parámetros:

$$\delta = 10; r = 28; b = \frac{8}{3}$$

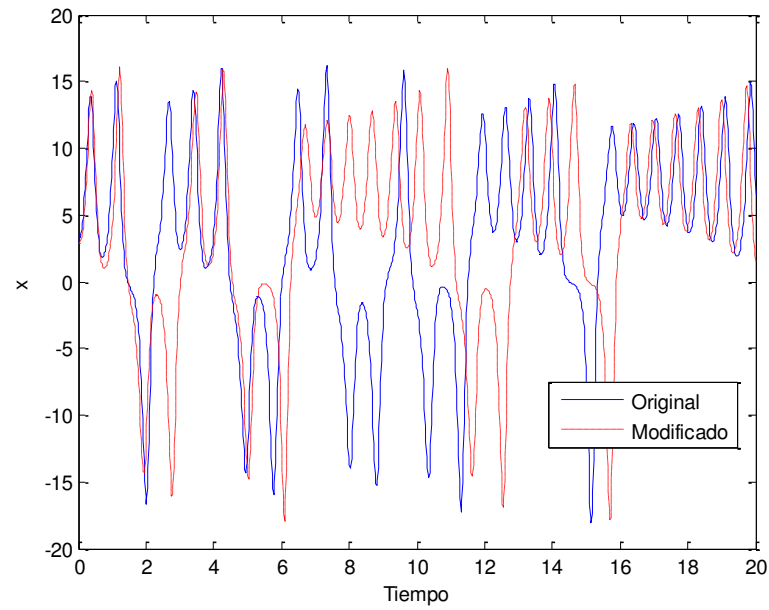
Y, con esas condiciones se obtiene el siguiente perfil de la figura (4.17). Luego, manteniendo la misma base de tiempo, los mismos parámetros y modificando las condiciones iniciales: $x(0) = 3.001; y(0) = 3; z(0) = 20;$

Acumulando las curvas obtenidas, se logran los siguientes perfiles (figura 4.18)



Ref.: Gráfica propia del autor

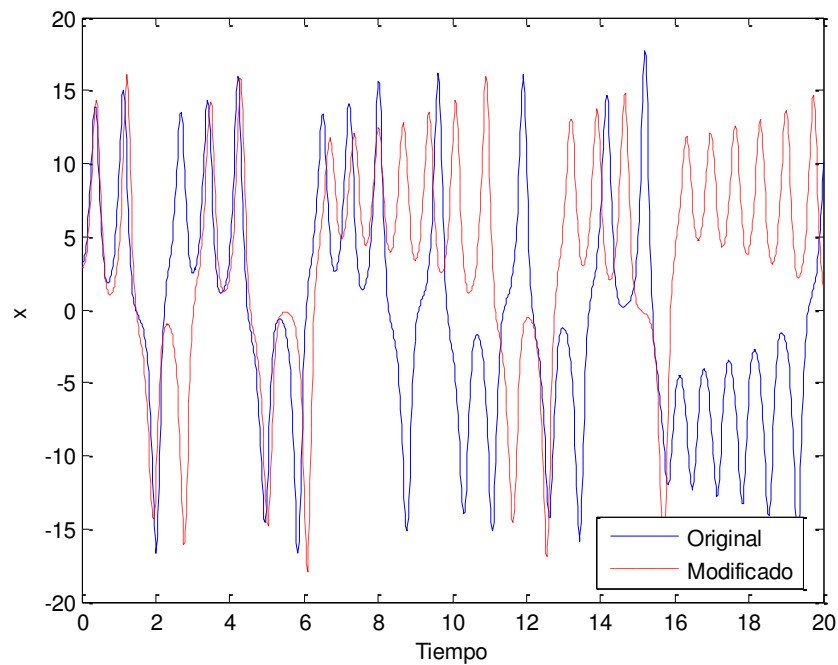
Figura 4.19. Dinámica del caos con datos originales



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.20: Dinámica del caos, curvas original y modificada

Y, realizando nuevas modificaciones a las condiciones iniciales, $x(0) = 3.01$; $y(0) = 3$; $z(0) = 20$; Y acumulando las curvas obtenidas, obtenemos los siguientes perfiles:

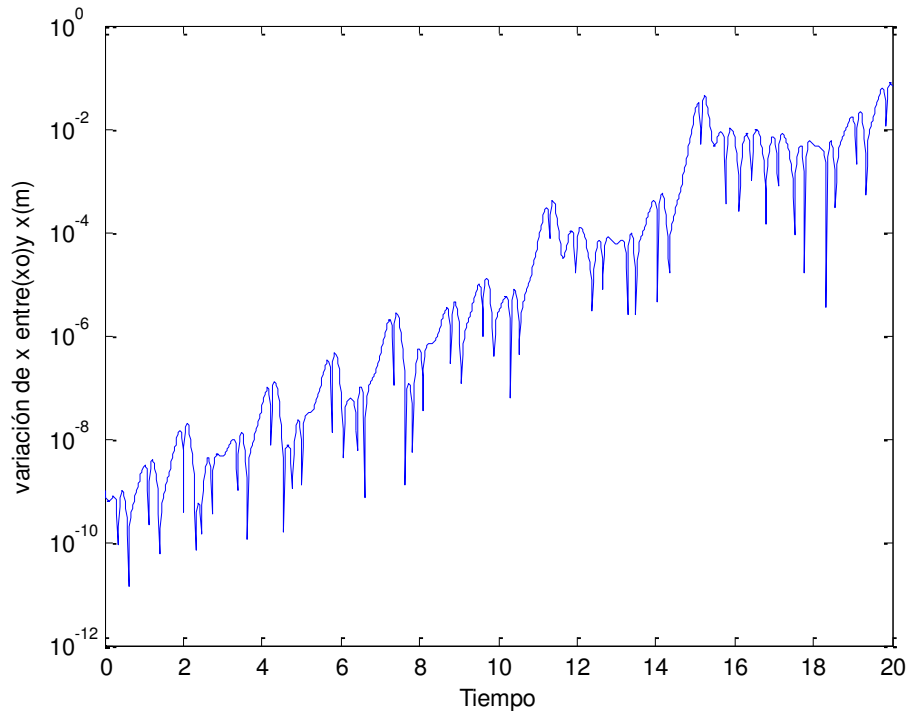


Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.21: Dinámica del caos, curvas original y modificada

Asimismo, es posible apreciar la divergencia de la velocidad en el modelo dinámico caótico, lo cual es un indicador del comportamiento del sistema:

$$x(0) = 3.0001 ; y(0) = 3; z(0) = 20;$$



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.22: Gráfica de respuestas $x(t)$ a cambios pequeños.

La respuesta de estos sistemas en una proyección bidimensional, se puede sujetar a los criterios de sensibilidad, observándose que a pequeñas variaciones en las condiciones iniciales, los impactos cambian significativamente, como se puede apreciar en los siguientes perfiles para las mismas variables, cuyos cambios drásticos también permiten proyectar los efectos finales de los sistemas en referencia. Digamos:

$$x(0) = 3.001 ; y(0) = 3; z(0) = 20$$

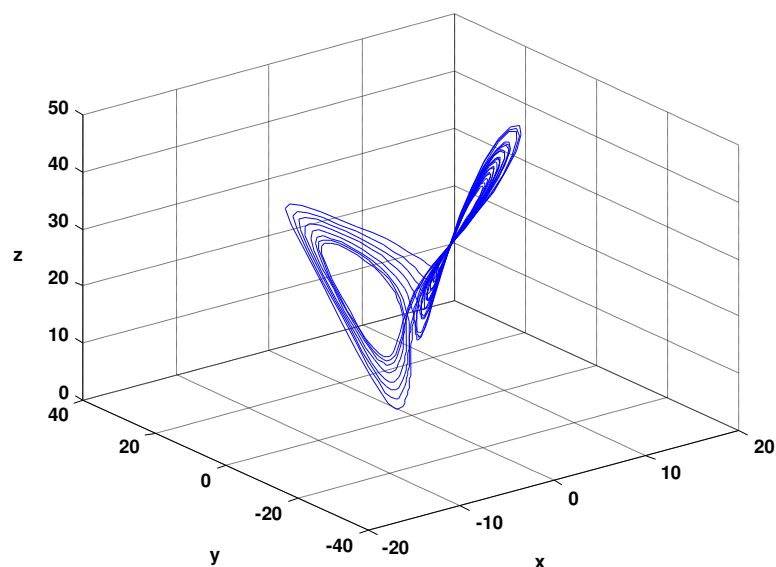
Variando a:

$$x(0) = 2 ; y(0) = 2; z(0) = 18$$

Y a otras condiciones, las proyecciones cambian sensiblemente.

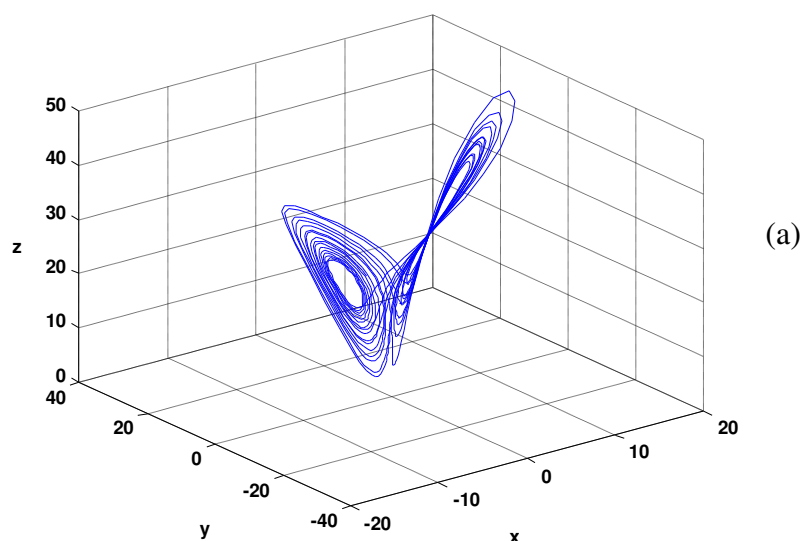
Y se pueden apreciar en los resultados que pueden variar sorprendentemente, posibilitando una dependencia directa en el comportamiento global del sistema.

A continuación se muestran las gráficas espacio temporales del modelo de Lorenz, las que muestran la sensibilidad del sistema a variaciones mínimas en las condiciones iniciales, e impactos de variación completamente desproporcionada. Este efecto es indicativo de que puede trasladarse el esquema de reacción para sistemas reaccionantes cuyos modelos se aproximen al mostrado por Lorenz en aspectos climáticos.



Ref.: Gráfica propia del autor

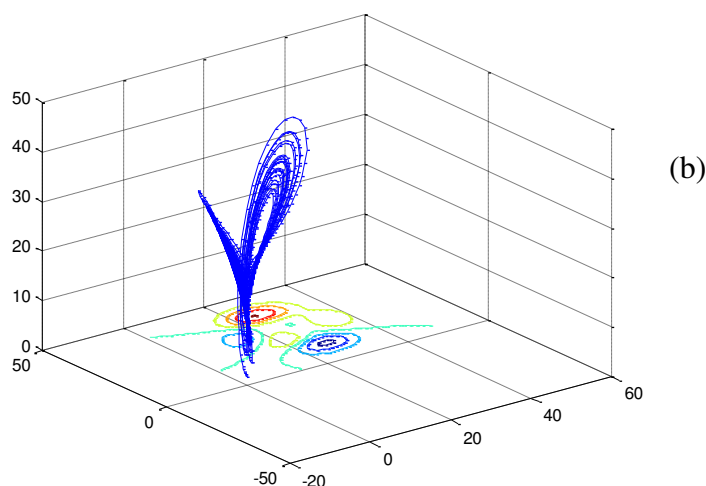
Figura 4.23. Respuestas a condiciones iniciales de Lorenz en $x(t)$, $y(t)$ y $z(t)$



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.24. Respuestas a condiciones iniciales ligeramente modificadas de Lorenz en $x(t)$, $y(t)$ y $z(t)$

Se puede observar que ante el cambio en los parámetros y/o valores iniciales de produce inmediatamente una respuesta que indican la sensibilidad paramétrica del sistema de ecuaciones que representan los sistemas caóticos, los mismos que son aplicables a los sistemas ambientales o climáticos, entre otros. Igualmente, cuando se realizan modificaciones pronunciadas se generan respuestas que difieren significativamente de las originales.



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4. 25. Respuestas a modificaciones pronunciadas (b)

Las gráficas bidimensionales mostradas se obtienen simulando los sistemas caóticos, de acuerdo a las condiciones referidas.

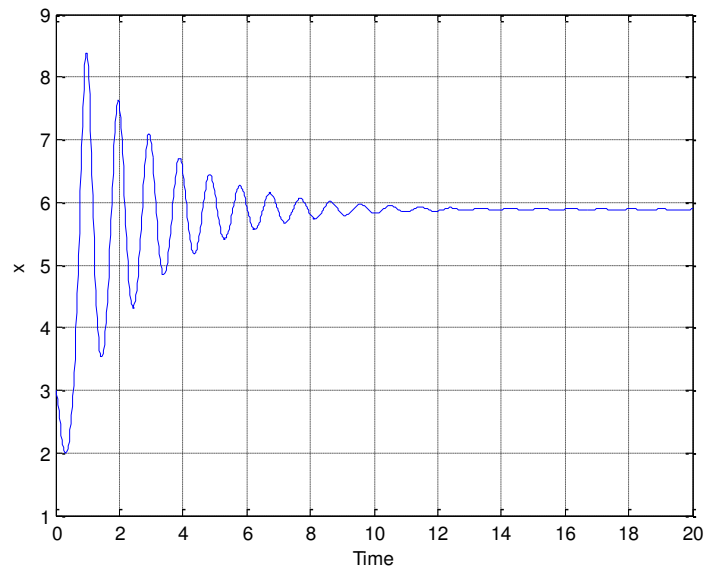
Bajo el espectro que tiene esta topología, la cual puede ser aplicada a reacciones caóticas catalíticas complejas, al variar los coeficientes del sistema de las ecuaciones diferenciales que representan este modelo, se puede apreciar la sensibilidad a tales cambios. Para corroborar lo mencionado, se ha considerado simular con los siguientes parámetros :

$\delta =$ Prandtl, valor asignado: 5

$r =$ ΔT entre la base y el tope del sistema. Valor asignado: 14

$b =$ razón entre la longitud y la altura. Valor asignado: 4/(1,5)

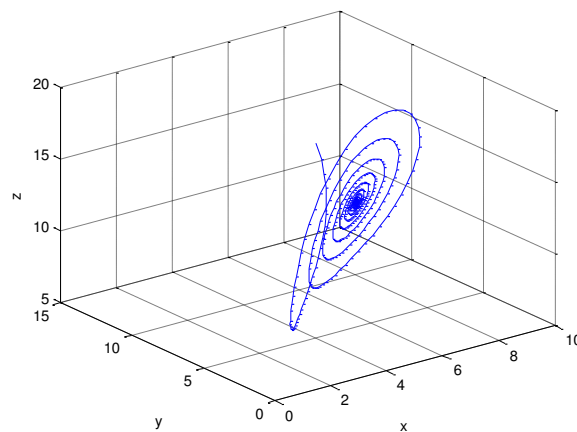
Manteniendo las condiciones iniciales ($x(0) = 3.001$; $y(0) = 3$; $z(0) = 20$), se obtienen los siguientes resultados:



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4. 25(a). Respuestas a las modificaciones pronunciadas

Y,



Ref.: Graficación propia del autor

Figura 4. 25(b). Respuestas a las modificaciones pronunciadas

Y así, en lo sucesivo se pueden hacer modificaciones, diversas, y el sistema muestra que su estabilidad depende de las condiciones iniciales, y su sensibilidad es manifiesta ante el cambio de los parámetros. Y, por analogía, se deduce que los sistemas caóticos son susceptibles de manejo si se dispone de las condiciones a las que se desea que el sistema opere.

4.3.4. REACCIONES COMPLEJAS DE BELOUSOV – ZHABOTINSKY

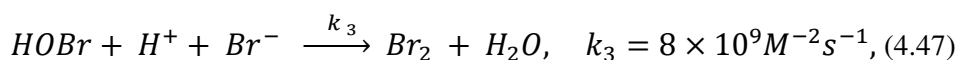
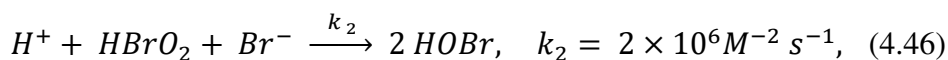
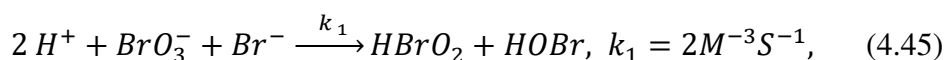
Ha sido mostrado por diversos autores que la reacción de BZ es un modelo oscilante complejo que puede ser caótico; en esencia, es una reacción redox de una especie orgánica como el ácido cítrico o el ácido malónico ($HO_2CCH_2CO_2H$) con una solución de bromatos en un medio ácido (H^+/BrO_3^-), en la presencia de un electrón transferido por el catalizador redox. El catalizador redox puede ser, por ejemplo, una cupla Fe^{2+}/Fe^{3+} – el ión metal constituye una mezcla reactiva muy compleja tal que el potencial de reducción es compatible con el bromato.

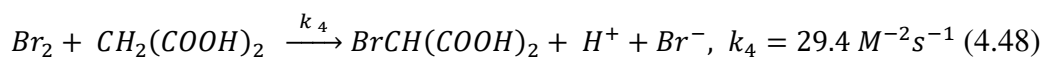
Otro sistema catalítico incluye las cuplas $\frac{Ce^{3+}}{Ce^{4+}}$ y $\frac{Mn^{2+}}{Mn^{3+}}$.

En forma general, el sistema catalítico se puede representar como una cupla $\frac{M_{red}}{M_{ox}}$.

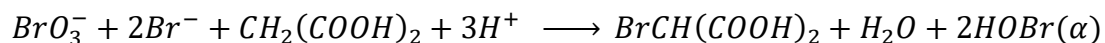
En general, la reacción BZ se puede describir como la oxidación con bromato del ácido malónico, catalizada por sales de Ce^{+3} . El mecanismo detallado fue reportado por Fields et al. (1972), Consta de 18 etapas elementales e involucra 21 especies químicas distintas. Sin embargo, podemos examinar las 9 etapas esenciales.

En **primer lugar, el proceso A**, eliminación de inhibidor Br^- con el $HBrO_2$ al estado estacionario. Los pasos estequiométricos importantes, con sus leyes de velocidad empíricas en esta parte de la reacción son:

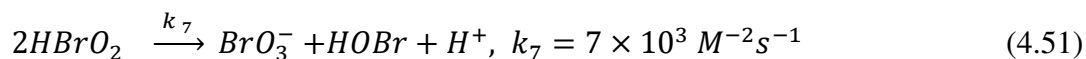
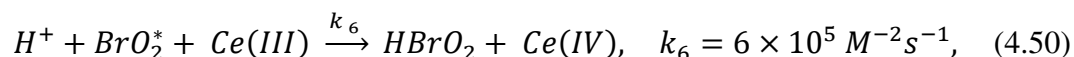
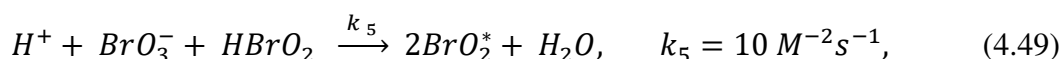




Estas cuatro etapas se reúnen, con factores estequiométricos {1, 1, 3, 3} para producir la reacción global α , consistente en la bromación del ácido malónico:



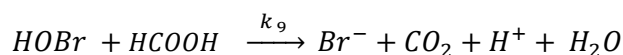
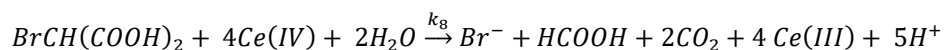
En **segundo lugar, proceso B**, auto catálisis en el $HBrO_2$ y oxidación del catalizador redox. Los pasos estequiométricos importantes, con sus respectivas leyes de velocidad son:



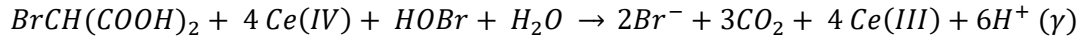
Estas tres etapas, con coeficientes {2, 4, 1}, producen la oxidación global del $Ce(III)$, o reacción β :



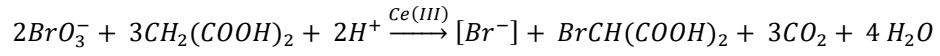
Finalmente, la oxidación del ácido bromomalónico consta de:



que, combinadas en proporción {1, 1} dan lugar a γ :



Por **último**, la reacción global es una suma de $\alpha + \beta + \gamma$



Las EDO que representan el modelo lineal son:

$$\begin{aligned} \frac{d[HBrO_2]}{dt} &= k_1 [BrO_3^-] [Br^-] [H^+]^2 \\ \frac{d[HOBr]}{dt} &= k_2 [HBrO_2] [Br^-] [H^+] \\ \frac{d[Br_2]}{dt} &= k_3 [HOBr] [H^+] [Br^-] \\ \frac{d[BrCH(COOH)_2]}{dt} &= k_4 [Br_2] [CH_2(COOH)_2] \\ \frac{d[BrO_2]^*}{dt} &= k_5 [HBrO_2] [H^+] [BrO_3^-]^{1/2} \\ \frac{d[HBrO_2]}{dt} &= k_6 [BrO_2] [M_{red}(Ce(III))] [H^+] \\ \frac{d[HOBr]}{dt} &= k_7 [HBrO_2]^2 \\ \frac{d[HCOOH]}{dt} &= k_8 [BrCH(COOH)_2] [Ce(IV)]^4 [H_2O]^2 \\ \frac{d[CO_2]}{dt} &= k_9 [HOBr] [HCOOH] \\ \frac{d[BrCH(COOH)_2]}{dt} &= K [BrO_3^-]^2 [CH_2(COOH)_2]^3 [H^+]^2 [Ce(III)] \end{aligned} \tag{4.52}$$

4. 3.5. ATRACTORES Y FRACTALES

Para visualizar el movimiento caótico, se tomó la formulación como diagramas de fases del movimiento donde, en cualquier diagrama, el tiempo es implícito y cada eje representa una dimensión del estado.

El movimiento representado con diagramas de fase no muestra una trayectoria bien definida, sino errática alrededor de algún movimiento bien definido, y cuando esto sucede se dice que el sistema es atraído hacia tal movimiento: es decir hay un atractor.

El atractor será periódico, si tiene oscilaciones en puntos o curvas llamados ciclos límite, o extraño si tiene movimiento caótico, y puede tener enorme complejidad, como muestra el modelo climático de Lorenz, que lleva al famoso atractor de Lorenz.

Los atractores extraños se encuentran en los sistemas continuos dinámicos (como el de Lorenz) y en los sistemas dinámicos discretos (como el de Julia, o el mapa Hènon, etc.). Estos últimos tienen una estructura fractal típica.

Se ha escogido el modelo Lotka – Volterra, para ilustrar este tipo de evolución, que expresan la relación de una población de presas y otra población de predadores. La alimentación para la población de la presa no es un factor, así que en ausencia de predadores se asume que la población de la presa crecería exponencialmente- Una retroalimentación es causada por la presencia de predadores y se asume que es proporcional al número de predadores tanto como el número de presas, así las ecuaciones serán:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dy_1}{dt} &= \alpha y_1 - \beta y_1 y_2, \quad \alpha \text{ y } \beta > 0 \\ \frac{dy_2}{dt} &= -\gamma y_2 + \delta y_1 y_2, \quad \gamma \text{ y } \delta > 0 \end{aligned} \right\} \quad (4.53)$$

Donde, y_1 y_2 miden los tamaños de la población de la presa y predador, respectivamente; las funciones dy_1/dt y dy_2/dt representan el crecimiento de las dos poblaciones en el tiempo, t es el tiempo; α es la tasa de crecimiento de las presas (o tasa de natalidad de las presas), β es la tasa de eliminación de las presas por los predadores (o la productividad de los predadores o eficiencia de captura), γ representa la tasa de eliminación natural de los predadores (o la tasa de mortalidad de los predadores), y δ representa la tasa de crecimiento de los predadores como resultado del consumo de presas (o tasa de transferencia energética de las presas a los predadores), son constantes positivas.

La solución del sistema (4.53), que representa el modelo de Lotka – Volterra puede ser alcanzada utilizando Runge – Kutta de 2^{do} y 3^{er} orden, iniciando con separación de variables, manipulando, dando las condiciones de frontera y resolviendo:

$$\frac{dy_1}{dt} = (1 - \alpha \times y_2) \times y_1, \quad y_1(0) = y_{1,0} \quad (4.54)$$

$$\frac{dy_2}{dt} = (-1 + \beta \times y_1) \times y_2, \quad y_2(0) = y_{2,0} \quad (4.55)$$

Se puede deducir que la velocidad de cambio poblacional en las presas (y_1) es proporcional a la población existente en el momento t (a través de la tasa de natalidad) y proporcional al número de interacciones con los predadores (y_2), a través de la tasa de captura, es decir, proporcional tanto a la población de presas como de predadores en el momento t . La forma de esta velocidad hallada es derivada de la ley de acción de masas que, en su contexto original, establece que la velocidad de colisiones moleculares de dos especies químicas en un gas diluido o solución es proporcional al producto de las dos concentraciones. Y si bien es cierto que esta relación parece imprecisa para sistemas de especies vivas, puede ser aplicada en términos generales a la relación de especies predatoras y presas, y la razón α/β es análoga a la eficiencia de predación (de convertir a unidad

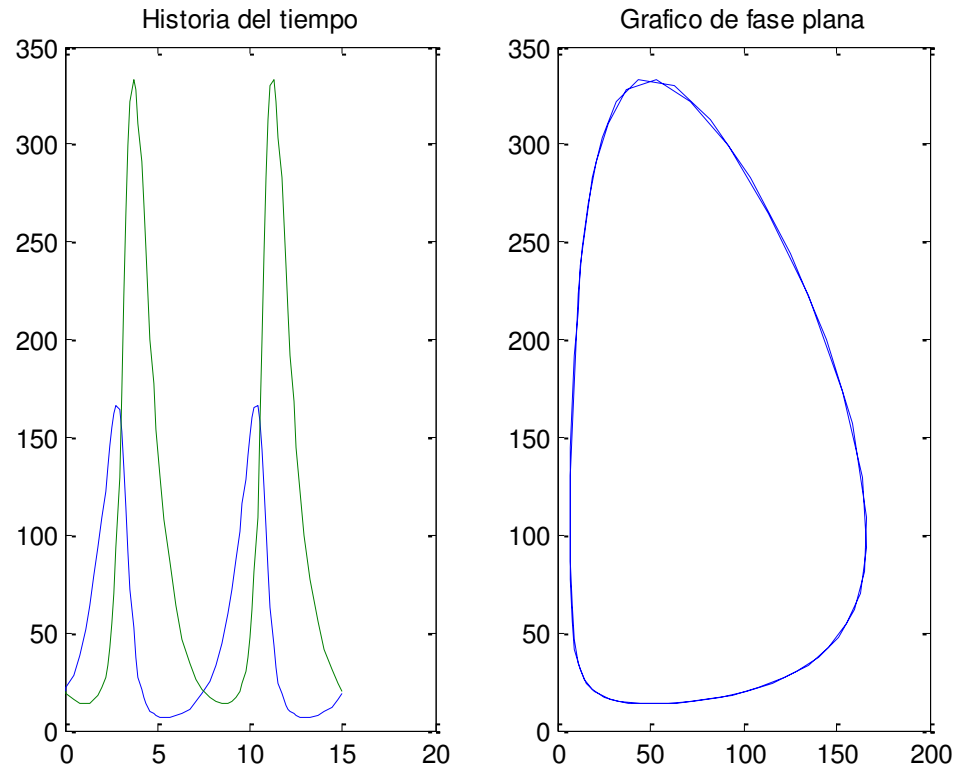
de masa de presa en una unidad de masa de predador). El diagrama de fase que se obtiene, corresponde a un ciclo, que puede variar de acuerdo a las condiciones iniciales, aunque sean cambios infinitesimales (como en el caso de Lorenz), y pueden darse muchas modificaciones.

Definiendo las condiciones iniciales, se puede resolver el sistema de ecuaciones. Tales condiciones son:

$$t_0 = 0; \quad t_f = 15; \quad y_0 = [20 \ 20]; \quad \alpha = 0.5;$$

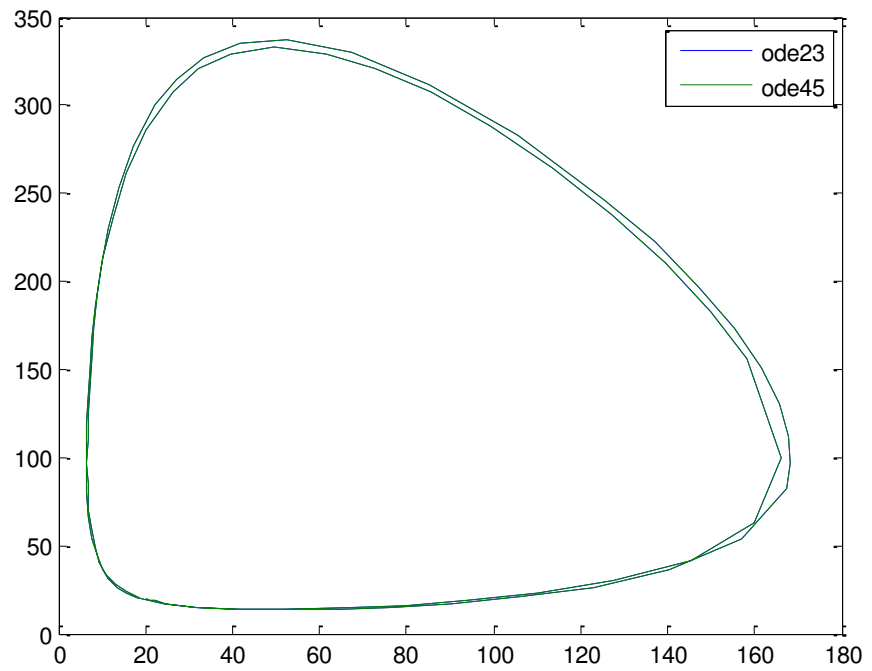
Estas, corresponden a valores referenciados, y el análisis de las velocidades de cambio poblacional en la interacción presa–predador en el tiempo, corresponde a una aplicación analógica de la ley de acción de masas referida a la velocidad de colisiones moleculares de dos especies químicas en un gas diluido o solución, en relación a sus concentraciones. Existe la razón de predadores y presas, α/β , para la eficiencia de predación (de convertir a unidad de masa de presa en una unidad de masa de predador).

Los perfiles obtenidos mediante los códigos correspondientes son:



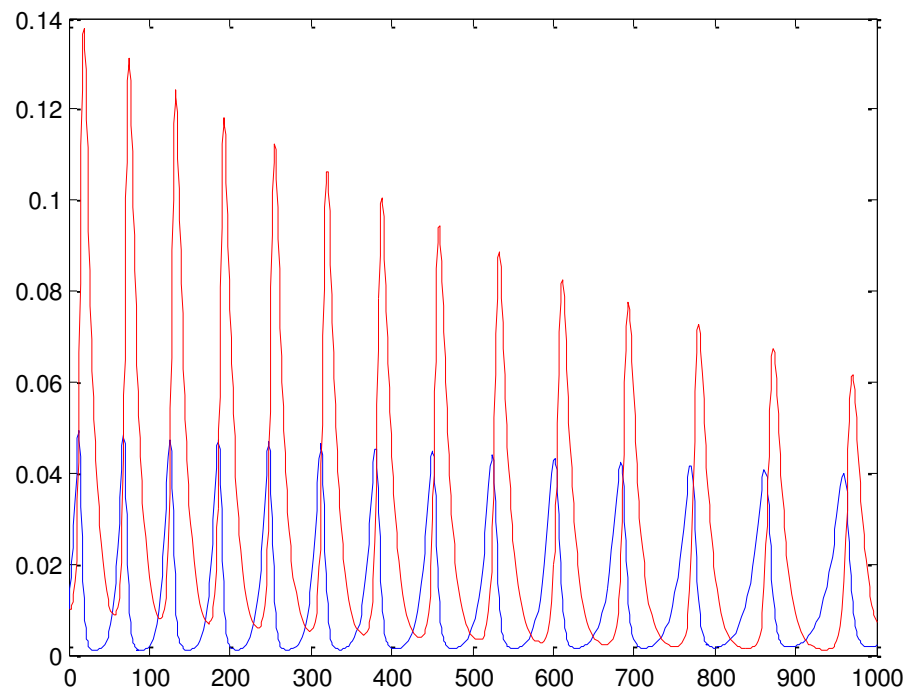
Ref.: Graficación propia del autor

Figura 4.26: Velocidades de cambio poblacional



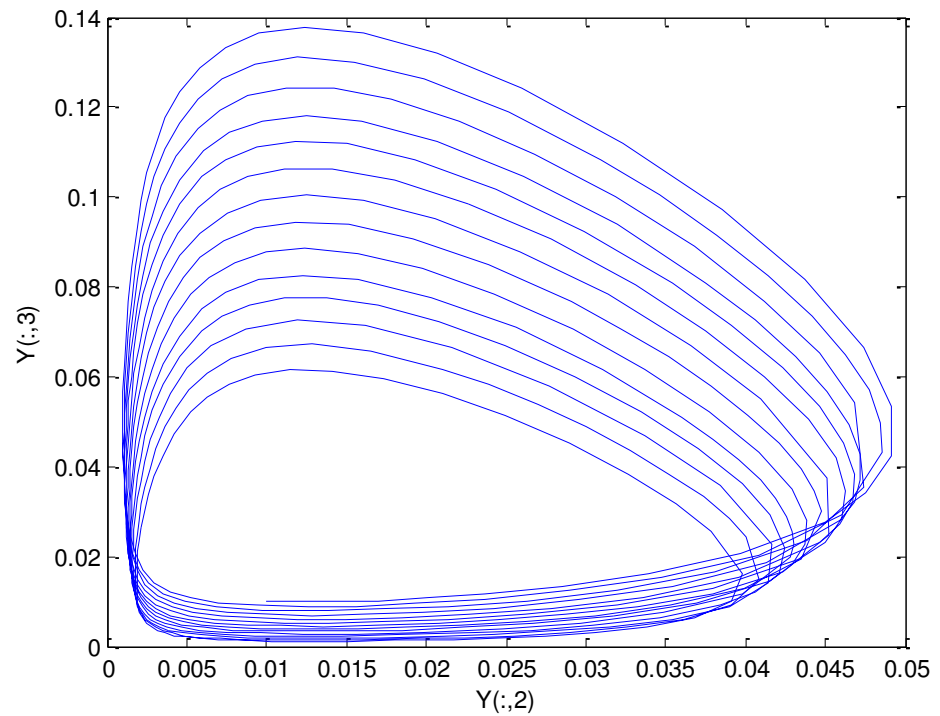
Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.27: Lotka – Volterra (predador – presa)



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.28: Lotka – Volterra (predador – presa) I



Ref.: Graficación propia del autor

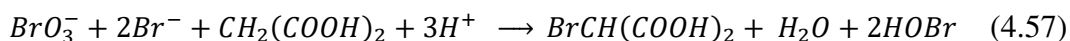
Figura 4.29: Lotka – Volterra (predador – presa) II

En el modelo de Lotka–Volterra es aplicable a múltiples situaciones, desde los sistemas sociales y económicos, hasta los sistemas biológicos, bioquímicos, competencia y producción industrial, que pueden brindar opciones de resolución de los sistemas de ecuaciones que los modelan.

El primer bloque de las ecuaciones diferenciales del modelo (4.52) son:

$$\begin{aligned}\frac{d[HBrO_2]}{dt} &= k_1[BrO_3^-][Br^-][H^+]^2 \\ \frac{d[HOBr]}{dt} &= k_2[HBrO_2][Br^-][H^+] \\ \frac{d[Br_2]}{dt} &= k_3[HOBr][H^+][Br^-] \\ \frac{d[BrCH(COOH)_2]}{dt} &= k_4[Br_2]35[CH_2(COOH)_2]\end{aligned}\quad (4.56)$$

Estas cuatro etapas se reúnen, con factores estequiométricos {1, 1, 3, 3} para producir una reacción global, consistente en la bromación del ácido malónico:



El segundo bloque es el de auto catálisis en el $HBrO_2$ y oxidación del catalizador redox. Los pasos estequiométricos importantes, con sus respectivas leyes de velocidad son:

$$\frac{d[BrO_2]^*}{dt} = k_5[HBrO_2][H^+][BrO_3^-]^{1/2} \quad (4.58)$$

$$\frac{d[HBrO_2]}{dt} = k_6[BrO_2]^*[M_{red}(Ce(III))][H^+] \quad rxn. rápida \quad (4.59)$$

$$\frac{d[HOBr]}{dt} = k_7[HBrO_2]^2 \quad (4.60)$$

Estas tres etapas, con coeficientes {2, 4, 1}, producen la oxidación global del $Ce(III)$:

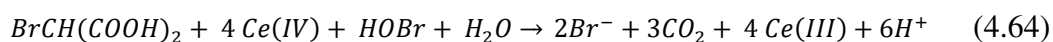


Finalmente, la oxidación del ácido bromomalónico consta de:

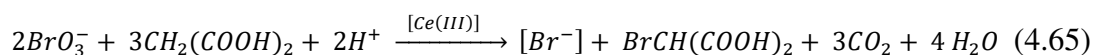
$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = k_8 [BrCH(COOH)_2][Ce(IV)]^4[H_2O]^2 \quad (4.62)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = k_9 [HOBr][HCOOH] \quad (4.63)$$

Que, combinadas en proporción {1, 1} dan lugar a:



Por último, la reacción global es una suma de (4.57) +(4.61) + (4.64)



$$\frac{d[BrCH(COOH)_2]}{dt} = K [BrO_3^-]^2 [CH_2(COOH)_2]^3 [H^+]^2 [Ce(III)] \quad (4.66)$$

El mecanismo de estas reacciones fue propuesto por Noyes de la Universidad de Oregón (EE. UU) junto con Field y Körös, en 1972 se disponía de un esquema con 18 pasos elementales con 20 especies químicas involucradas, capaces de explicar la reacción BZ.

Actualmente se conocen muchas variaciones de la receta BZ original. Algunas de las más populares son: sustituir el ácido cítrico por ácido malónico ($CH_2-(COOH)_2$), acoplar la reacción con la interconversión Fe(II)/Fe(III) para hacer más dramáticos los cambios de color, y realizar la reacción en la superficie plana de una placa de Petri para observar el desarrollo de ondas químicas que se desplazan e interfieren.

A diferencia del mecanismo de Lotka, la reacción BZ presenta oscilaciones de la concentración sin necesidad de una adición continua de reactantes, es decir, las oscilaciones ocurren en un sistema cerrado.

El análisis de la reacción BZ es complicado, pero podemos utilizar la aproximación del estado estacionario para comprender el origen de las oscilaciones. Las especies HBrO_2 y BrO_2^\bullet son intermedios muy reactivos, y cabe esperar que su concentración permanezca muy baja.

Por lo tanto,

$$0 \approx \frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} = k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2][\text{Br}^-] - k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] \\ + k_6[\text{H}^+][\text{BrO}_2^+][\text{Ce(III)}] - 2k_7[\text{HBrO}_2]^2$$

$$0 \approx \frac{d[\text{BrO}_2^+]}{dt} = 2k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2] - k_6[\text{H}^+][\text{BrO}_2^+][\text{Ce(III)}]$$

Sumando ambas ecuaciones obtenemos

$$k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-] - k_2[\text{H}^+][\text{HBrO}_2]_{EE}[\text{Br}^-] + k_5[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{HBrO}_2]_{EE} - (4.67) \\ 2k_7[\text{HBrO}_2]_{EE}^2 = 0$$

Esta ecuación nos permite examinar las dos situaciones límite que tienen lugar en la reacción BZ:

Si $[\text{Br}^-] \gg [\text{HBrO}_2]$ podemos despreciar el término que contiene $[\text{HBrO}_2]^2$ y despejar

$$[\text{HBrO}_2]_{EE} = \frac{k_1[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-]}{k_2[\text{Br}^-] - k_4[\text{BrO}_3^-]}$$

Si $[\text{Br}^-] \ll [\text{HBrO}_2]$ se desprecian los términos que contienen $[\text{Br}^-]$:

$$[\text{HBrO}_2]_{EE} = \frac{k_4}{2k_7} [\text{H}^+][\text{BrO}_3^-]$$

En condiciones apropiadas, la reacción BZ oscila entre una y otra situación. Si comenzamos con una concentración baja del Br^- el proceso está dominado por la reacción (4.64), que consume Ce(IV) y, sobre todo, produce Br^- y aumenta la acidez del medio. Eventualmente, los procesos (4.62) y (4.63) cobran importancia e invierten el efecto (4.64). Los cambios de color reflejan a concentración relativa de los dos estados de oxidación del Ce.

La existencia de dos situaciones estacionarias muy diferentes entre las que un sistema cinético puede oscilar recibe el nombre de biestabilidad. La aparición de un oscilador químico parece requerir tres condiciones esenciales: (1) una situación biestable, (2) etapas auto catalíticas, y (3) condiciones alejadas del equilibrio termodinámico.

El análisis detallado de la reacción BZ es complejo debido al elevado número de etapas y reactantes. Por ello, ha sido muy importante el diseño de sistemas artificiales más simples que conservan los rasgos esenciales de la reacción.

4.3.6. REACCIONES OSCILATORIAS COMPLEJAS DE BELOUSOV- ZHABOTINSKI

Conforme a lo antes referido, el modelo de Field et al (1972), FKN, muestra el mecanismo de la reacción química oscilatoria del Oregonator, donde cada paso corresponde a una reacción del sistema interconectado, y los reactantes del paso uno forman productos, los cuales a su vez son usados como materias primas en otro paso. Para simplificar el modelo vamos a considerar el Oregonator, conformado por cinco pasos que representan todos los componentes clave, y las más representativas velocidades de reacción.

Las leyes de velocidad del Oregonator se expresan en función de las concentraciones con respecto al tiempo, como ecuaciones diferenciales. A fin de simplificar el análisis es deseable adimensionalizar todo para

que los coeficientes sean la unidad o cercanos a la unidad, y con ello se tendría un sistema de ecuaciones viable.

Para la simulación se utilizaron los datos consignados por Field et al (1974), cuyos parámetros se basaron en la potenciometría, con datos de concentración inicial para el:

$$[CH_2(COOH)_2]_0 = 0.032 \text{ M};$$

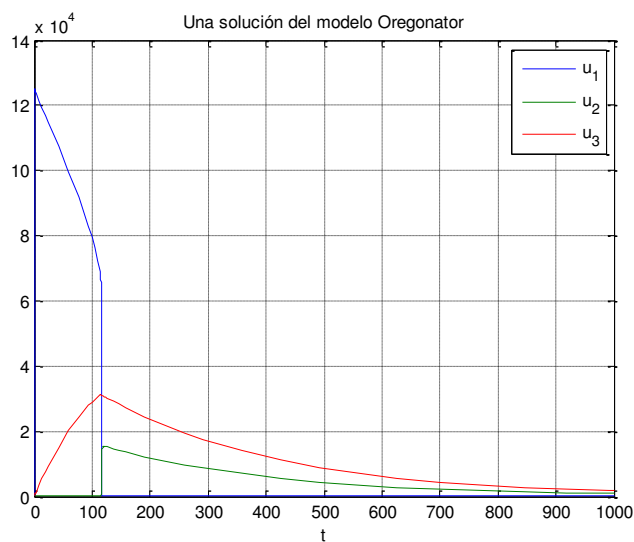
$$[KBrO_3]_0 = 0.063 \text{ M};$$

$$[KBr]_0 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M};$$

$$[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]_0 = 0.001 \text{ M};$$

$$[H_2SO_4]_0 = 0.8 \text{ M}$$

De acuerdo a esta información, la simulación permite obtener los siguientes resultados gráficos.



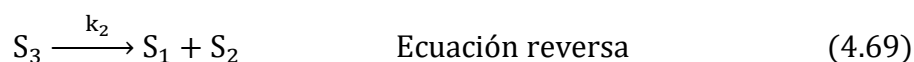
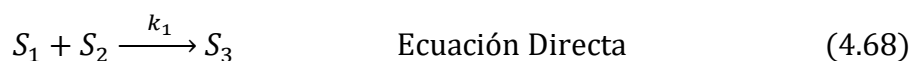
Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.30: Reacciones de Belousov - Zhabotinsky

4.3.7. **MODELO DE LA CINÉTICA BIOQUÍMICA DE MICHAELIS & MENTEN**

Los complejos procesos bioquímicos se describen generalmente como una secuencia de pasos de reacción sencillo y reversible, y en gran parte irreversibles catalíticos. Cada uno de los pasos es una reacción elemental, representándose el modelo como un sistema de EDO de primer orden. Fueron Michaelis & Menten (1913), al observar la acción de una enzima sobre un sustrato, que reportaron su existencia conocida como transformación bioquímica.

Las ecuaciones químicas se pueden representar como:



Donde:

- S_1 : Un sustrato
- S_2 : Una enzima
- S_3 : Un complejo
- S_4 : Un producto
- k_i : Constantes de velocidad.

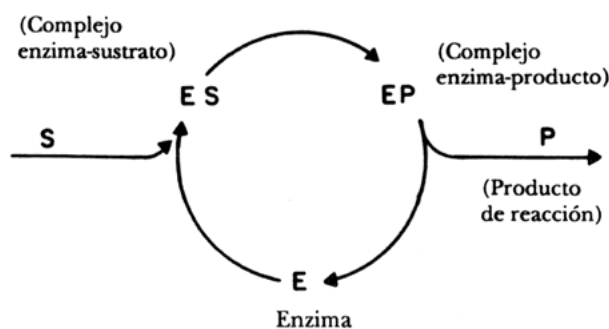


Figura 4.31. Ciclo de una reacción catalizada por una enzima

(Disponible en

<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/142.htm>)

El sistema de EDO que expresan el sistema de ecuaciones químicas:

$$\begin{aligned}
 dS_1(t)/dt &= -k_1S_1(t)S_2(t) + k_2S_3(t), \\
 dS_2(t)/dt &= -k_1S_1(t)S_2(t) + (k_2 + k_3)S_3(t), \\
 dS_3(t)/dt &= k_1S_1(t)S_2(t) - (k_2 + k_3)S_3(t), \\
 dS_4(t)/dt &= k_3S_3(t)
 \end{aligned} \tag{4.71}$$

En el sistema (4.68)–(4.70) de Michaelis–Menten antes referido, las constantes de velocidad se denotan como k_1 , k_2 y k_3 .

Luego, en base a los datos tomados de Wilkinson (2012), que con un volumen de 10 – 15 litros, y bajo las siguientes condiciones iniciales, se tiene:

$$\begin{bmatrix} S_1(0) \\ S_2(0) \\ S_3(0) \\ S_4(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 \times 10^{-7} M \\ 2 \times 10^{-7} M \\ 0 M \\ 0 M \end{bmatrix}, \quad k_1 = 10^6, \quad k_2 = 10^{-4}, \quad k_3 = 10^{-1}, \tag{4.72}$$

Se obtienen los datos moleculares correspondiente al modelo enzimático de Michaelis & Menten

$$\begin{bmatrix} X_1(0) \\ X_2(0) \\ X_3(0) \\ X_4(0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 \times 10^{-7} n_A \text{ vol} \\ 2 \times 10^{-7} a_A M \\ 0 M \\ 0 M \end{bmatrix}, \quad C_1 = \frac{10^6}{n_A \text{ vol}}, \quad C_2 = 10^{-4}, \quad C_3 = 10^{-1}, \tag{4.73}$$

Donde el $[\]$ denota alrededor del entero más cercano. La simulación de las reacciones se hará sin superar $t = 50$.

Desde $X_1(0) = 312$ y $X_2(0) = 125$, estamos en el régimen de un razonable número pequeño de moléculas, con 2.5 veces aproximadamente de moléculas de sustrato como moléculas de enzima, inicuamente, y sin complejos o productos.

Al inicio, solo a moléculas de tipo S_1 y a moléculas de tipo S_2 están presentes. No hay moléculas de S_3 o S_4 , así que:

$$X(0) = \begin{bmatrix} a \\ a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Entonces, el vector estado $X(t)$ toma los valores:

$$\begin{bmatrix} a \\ a \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} a-1 \\ a-2 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} a-2 \\ a-2 \\ 2 \\ 2 \end{bmatrix}, \dots, \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ a \\ a \end{bmatrix}$$

Así que éstas son $a+1$ estados diferentes. Generalmente, la ecuación química principal (EQP), tiene una dimensión extremadamente alta que no puede ser manejada analíticamente o computacionalmente. No se está considerando la posición o velocidad de moléculas individuales, y se considerará el sistema en términos de vector de estado $X(t)$. En el sistema (4.68) – (4.70), se observa que una vez creada, una molécula de producto S_4 nunca es incluida en otras reacciones y usa un vector de estado que solamente registró las cantidades de S_1 , S_2 y S_3 (puesto que cualquier cambio de estado solo depende de esas tres especies). También, se puede recuperar el estado de S_4 a partir de los estados S_1 y S_3 haciendo “ $S_1+S_3+S_4=\text{constante}$ ”

Si la reacción (4.68) ocurre, entonces $X_1(t)$ y $X_2(t)$ decrecen en uno, y $X_3(t)$ aumenta en uno. Así que $X(t)$ viene a ser $X(t) + v_1$, donde

$$v_1 = \begin{bmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}$$

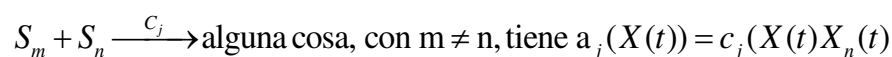
Similarmente, para las reacciones (4.69) y (4.70) introducimos:

$$v_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad y \quad v_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{bmatrix}$$

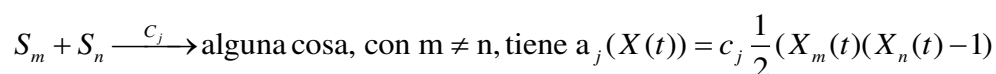
Este modelo se puede generalizar a cualquier colección de reacciones unimoleculares (una molécula en el lado izquierdo) o bimoleculares (dos moléculas en el lado izquierdo). Generalmente, se tienen especies químicas S_1, S_2, \dots, S_N que toman parte en diferentes tipos de reacciones químicas, o canales de reacción. Para $1 \leq j \leq M$, la ecuación j -ésima está asociada con su estequiometría, o el vector de cambio de estado, $v_j \in \mathbb{R}^N$, cuyo i -ésimo componente es el cambio en el número de S_i moléculas causadas por la reacción j -ésima. Así, una reacción de tipo j tiene el efecto de cambiar el vector estado a partir de $X(t)$ hasta $X(t) + v_j$.

También asociada con la reacción j -ésima está la función de propensividad, $a_j(X(t))$, la cual tiene la propiedad de que la probabilidad de que esta reacción ocurra en el intervalo de tiempo infinitesimal $[t, t+dt]$ está dado por $a_j(X(t)) dt$. Las funciones de propensividad están construidas como sigue:

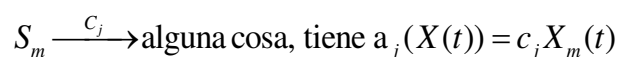
2° orden:



Dimerización:



1° orden:



La primera y tercera corresponden al modelo de Michaelis–Menten. La segunda trata el caso donde dos moléculas a partir de la misma molécula interactúan. El factor $\frac{1}{2} X_m(t) (X_m(t) - 1)$ puede ser entendido a partir del hecho combinatorio que representa el número de formas de elegir un (desordenada) par de objetos a partir de un total de $X_m(t)$.

Sistema de ecuaciones de velocidades de reacción:

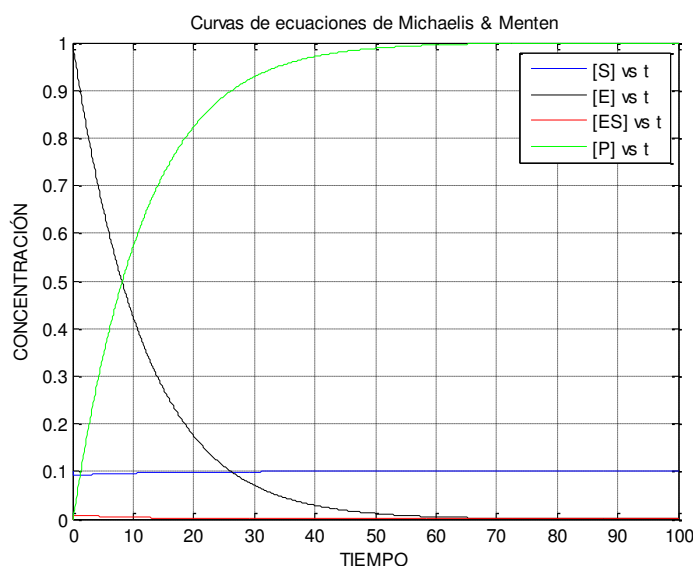
En la ecuación química de Langevin, se puede ignorar la parte estocástica para arribar al conjunto de EDO:

$$\frac{dS(t)}{dt} = \sum_{j=1}^M v_j \alpha_j (S(t)) \quad (4.74)$$

Estas EDO corresponden esencialmente al modelo cinético químico, cuya aproximación clásica se opera con el vector estado $Y(t) \in \mathbb{R}^M$ con un número real no negativo $Y_i(t)$ representando la concentración de las especies S_i al tiempo t . Las concentraciones son medidas usualmente en M (moles/litro). La constante de Avogadro, $n_A = 6.023 \times 10^{23}$, da el número de moléculas en un mol, así que una concentración $Y_i(t)M$ de especies S_i en un volumen fijado de litros vol. corresponden a $Y_i(t) n_A$ moléculas de esa especie.

4.3.8. *PERFIL DE LA ECUACIÓN CINÉTICA DE MICHAELIS & MENTEN*

El modelo típico de Michaelis & Menten relaciona las variaciones de composición del sustrato frente a la acción de una enzima, mediante un mecanismo con pasos de transición inestable, que bajo condiciones termodinámicas particulares de cada sistema de reacción da origen al producto y a la recuperación de la enzima. Las condiciones de las reacciones enzimáticas se adaptan a las del sustrato y enzima, para evitar la degradación o inactivación por efecto térmico.



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura 4.32: Perfiles de concentración enzima–sustrato–producto.

4.3.9. MODELO ESTEQUIOMÉTRICO DE LA GLICÓLISIS

El conjunto de transformaciones química que se producen en una célula u organismo recibe el nombre de metabolismo. Los objetivos de tal proceso son: la obtención de energía del medioambiente y la obtención de moléculas características de la propia célula. Los cientos o miles de reacciones químicas diferentes, catalizadas por enzimas, están organizadas en rutas o vías metabólicas. Una ruta metabólica es la secuencia o cadena de pasos, un precursor se convierte en un producto a través de una serie de moléculas intermedias que se denominan metabolitos. Todos los ciclos se vinculan coordinadamente.

En el catabolismo, se verifica la degradación oxidativa de moléculas nutrientes complejas (glúcidos, lípidos, proteínas), formándose productos de desecho (CO_2 y NH_3) y obteniéndose energía en forma de ATP y poder reductor.

En el anabolismo o proceso de biosíntesis reductora de moléculas complejas (polisacáridos, proteínas) a partir de precursores sencillos y con gasto de energía (en forma de ATP o como consumo de poder reductor).

Estos dos bloques ocurren en paralelo, en el mismo espacio y tiempo, manteniendo un equilibrio dinámico entre las distintas reacciones o rutas.

Aquí se examina la ruta glucolítica o de Embden-Meyerhof, formada por una secuencia de 10 reacciones catalizadas enzimáticamente, en las que se oxida la glucosa produciendo dos moléculas de piruvato y dos equivalentes reducidos de NADH o NADH₂, que al introducirse en la cadena respiratoria, producirán dos moléculas de ATP, que transforman la glucosa en piruvato obteniéndose en el proceso un pequeño desprendimiento energético. En las células animales es la única ruta que proporciona ATP en ausencia de oxígeno (proceso anaerobio), y de ahí deviene en glucólisis anaerobia. El piruvato puede continuar su degradación hasta lactato mediante fermentación láctica, o bien a etanol, recibiendo en ese caso el nombre de fermentación alcohólica. La degradación anaerobia permite obtener ATP, siendo en ambos casos, el nutriente la glucosa.

Los organismos primitivos se originaron en un mundo cuya atmósfera carecía de O₂; es la vía metabólica más primitiva y por lo tanto, está presente en todas las formas de vida actuales. Las etapas de la glucólisis son dos:

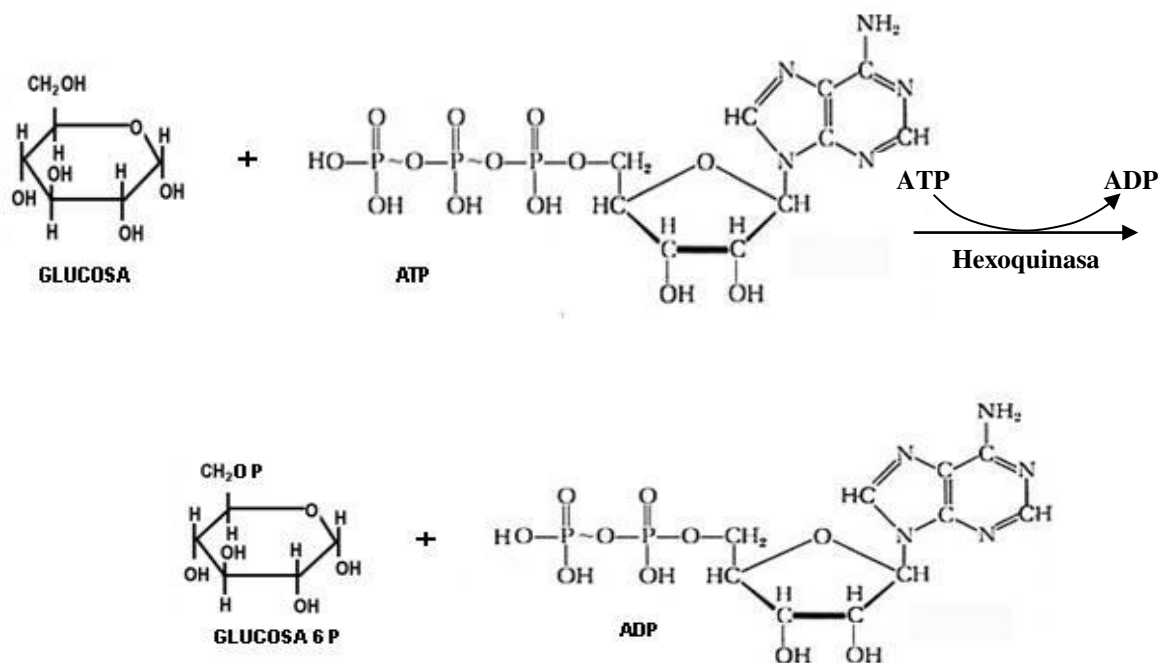
Primera fase o fase preparatoria en la que se produce un consumo de energía. La glucosa es fosforilada con el gasto energético de una molécula de ATP para dar glucosa-6-fosfato, que se isomeriza para formar fructosa-6-fosfato. A partir de la fructosa-6-fosfato y con gasto de otra molécula de ATP se forma la fructosa-1,6-bifosfato. Hasta esta parte se gastan dos moléculas de ATP. Esta es una reacción irreversible en la

que intervienen la glucosa y el ATP, además de ser indispensable el catión Mg^{2+} y consta de cinco reacciones bioquímicas.

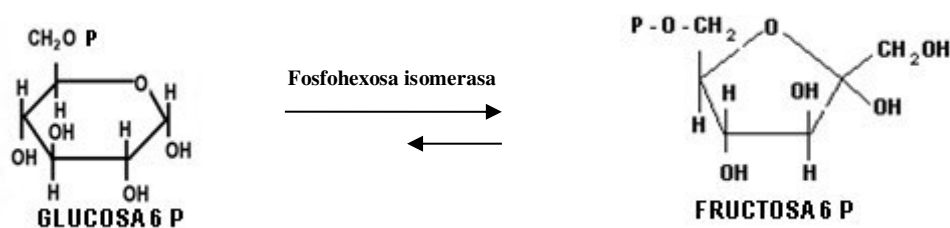
Segunda fase o fase de degradación, donde se ejecuta la obtención de energía. La fructosa-1,6-bifosfato se escinde en dos moléculas: gliceraldeído-3-fosfato y dihidroxiacetona-fosfato, por medio de una enzima aldolasa. La dihidroxiacetona-fosfato se transforma en gliceraldeído-3-fosfato por lo que la glucólisis se multiplica por dos a partir de aquí. El gliceraldeído-3-fosfato, sufre cinco reacciones bioquímicas más hasta convertirse en ácido pirúvico

Reacciones de la primera fase: consumo de energía

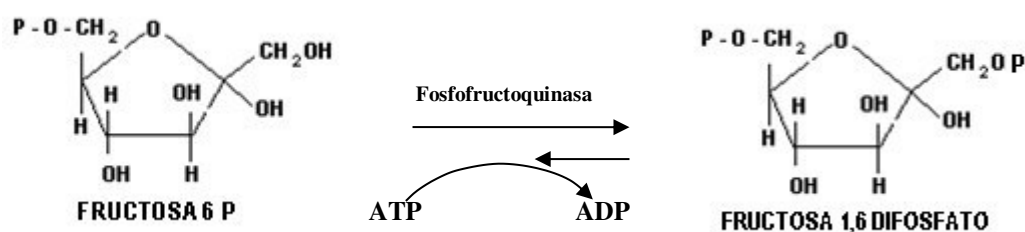
Fosforilación: La glucosa es fosforilada (con la hexoquinasa) en el OH de su carbono 6, pasando a glucosa 6 fosfato (G6P o aldosa):



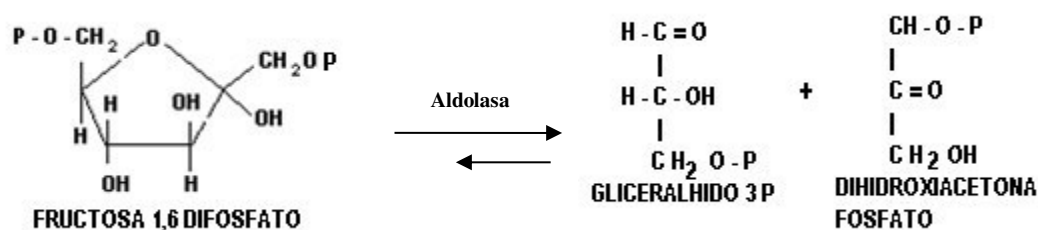
Isomerización: G6P en presencia de la fosfohexosaisomerasa forma la fructosa 6 fosfato (o cetosa):



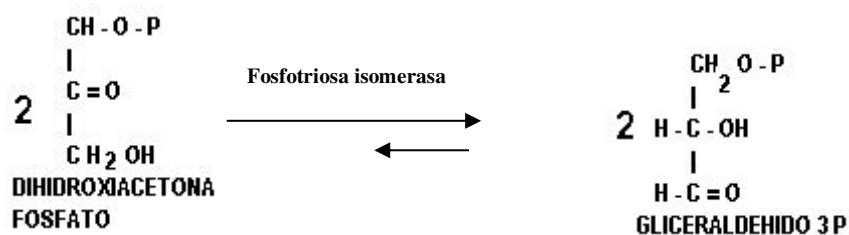
Fosforilación: fructosa 6 P con fosfofructoquinasa da origen a fructosa 1,6 difosfato:



Aldólisis: la fructosa 1,6 difosfato, en presencia de la aldolasa se fractura en gliceraldehído 3 P y dihidroxiacetona fosfato



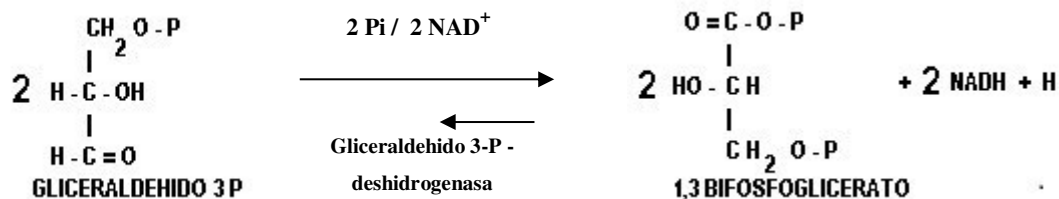
Isomerización: la dihidroxiacetona fosfato, por acción de fosfotriosa isomerasa forma el gliceraldehído 3 P:



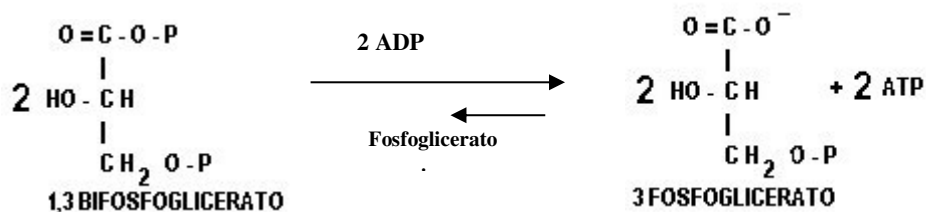
Reacciones de la segunda fase: Degradación y obtención de energía

Oxidación y Fosforilación: el gliceraldehído 3 P es oxidado y fosforilado por fosfato inorgánico del medio y no del ATP, pasando a 1,3

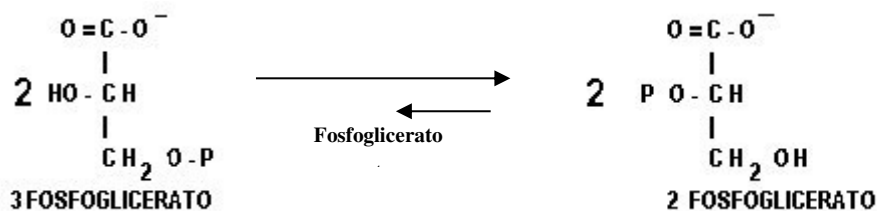
bifosfoglicerato. La energía libre de la oxidación se conserva en forma de energía de enlace del fosfato.



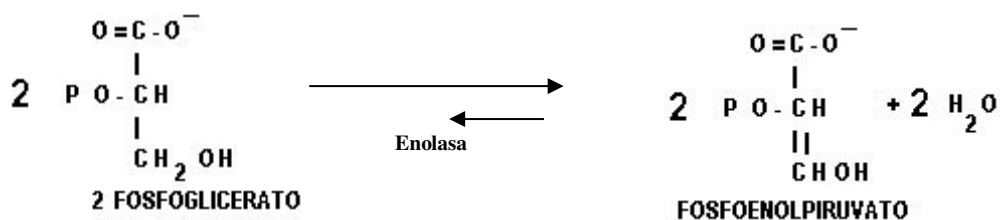
Fosforilación: El 1,3 bifosfoglicerato realiza una transferencia del grupo fosfato al ADP para formar ATP. Esta es la primera reacción de obtención de energía, mediante Fosforilación en el sustrato, pasando el 1,3 bifosfoglicerato a 3 fosfoglicerato:



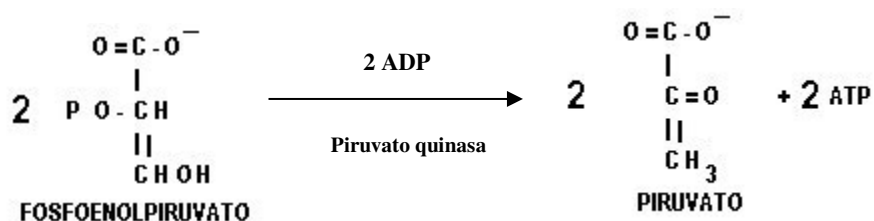
Formación: El 3 fosfoglicerato transfiere internamente en la molécula el fosfato al carbono 2, donde forma 2 – fosfoglicerato.



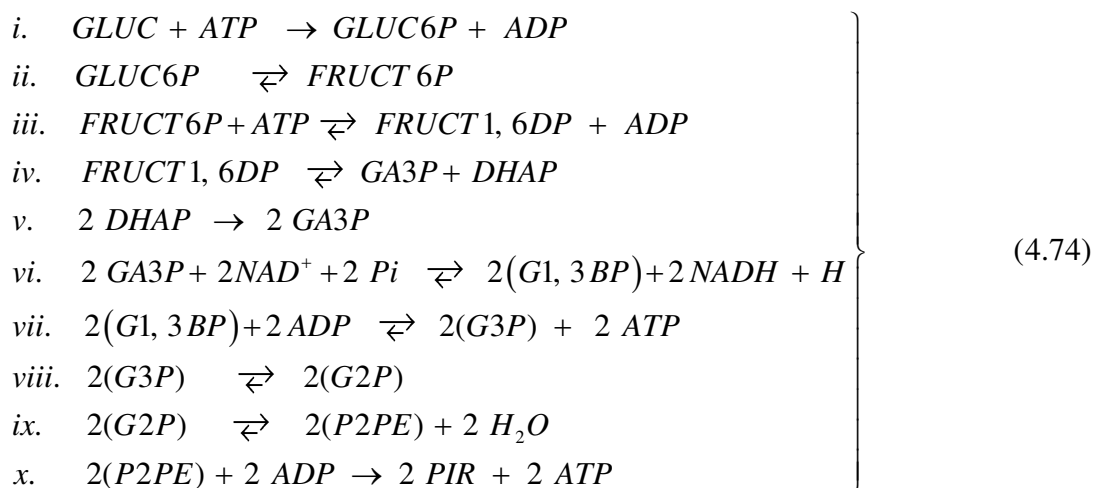
Deshidratación: el 2 fosfoglicerato se deshidrata formando un doble enlace (enol) y convirtiéndose en fosfoenolpiruvato



Fosforilación: el fosfoenolpiruvato transfiere el grupo fosfato al ADP, obteniéndose ATP, como en la reacción 1.7 por una Fosforilación a nivel del sustrato y liberándose el producto final de la vía, el piruvato.

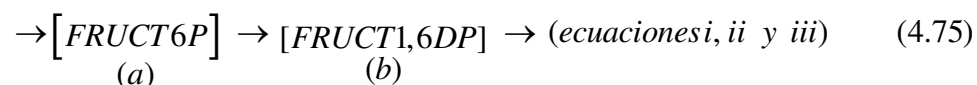


Sintetizando, tenemos:

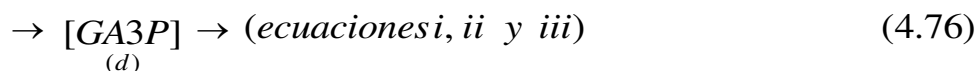


El esquema simplificado de las reacciones de glicólisis es como sigue:

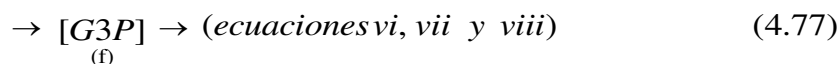
Activación:



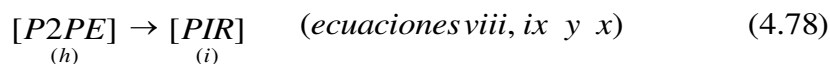
Formación:



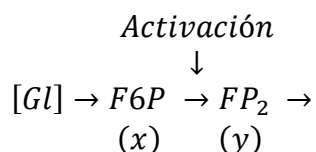
Fosforilación:



Deshidratación – fosforilación:



La glicólisis es un ejemplo clásico de una reacción bioquímica oscilatoria. En el proceso glicolítico, la glucosa y otros azúcares dan origen a componentes conteniendo seis moléculas de carbono en torno a ácidos tricarboxílicos que incluyen tres moléculas de carbono. Debido al exceso de energía libre en el proceso glicolítico, se forman dos moléculas de ATP por una molécula de azúcar de seis carbonos. El principal rol en la generación de oscilaciones de concentración de los componentes de la reacción Fructosa–6 fosfato, fructosa–1,6 fosfato, y NAD residual, (nicotin–aminadenin–di nucleótido) constituyen la clave de la enzima de acción glicolítica, fosfofructoquinasa (PPK). Un esquema simplificado de reacciones es representado así:



[Gl], es la glucosa; F6P, es la fructosa 6 fosfato (sustrato de la reacción); FP₂, es la fructosa bifosfato (producto).

La fructosa 1,6 difosfato es un sustrato para la siguiente etapa. Aquí, las dos primeras reacciones son catalizadas por enzimas, por lo que en coordenadas dimensionales, el sistema de ecuaciones que gobiernan las reacciones puede ser escrito como:

$$\frac{dx}{dt} = k - \chi \frac{x}{(K_{mx} + x)} \frac{y}{(K_{my} + y)} \quad (4.79)$$

$$\frac{dy}{dt} = \chi \frac{x}{(K_{mx} + x)} \frac{y}{(K_{my} + y)} - q \frac{y}{(K'_{my} + y)} \quad (4.80)$$

Donde:

x es la variación de la concentración de la fructosa-6-fosfato.

y es la variación de la concentración de la fructosabifosfato.

K_{mx} es la constante de Michaelis para x .

K_{my} es la constante de Michaelis para y .

q y χ son las cantidades molares enzimáticas para x e y , respectivamente.

Existe una relación de dependencia entre las velocidades de reacción fermentativa y las variables concentración del sustrato, según la forma de Michaelis & Menten (Monod) cuando el número de moléculas total de enzima es constante y mucho más pequeña que el número de moléculas de sustrato.

La glucólisis o glicólisis es el proceso de síntesis de la molécula de glucosa para proporcionar energía al metabolismo celular. A través de una secuencia de reacciones, la glucosa es transformada en piruvato y en ATP, unidad de intercambio metabólico en el organismo vivo. Las reacciones-difusión, están gobernados por la Ley de Fick ($J(t, x) = -D\nabla u(t, x)$), y de acuerdo al principio de conservación, la razón de cambio de la cantidad de materia contenida en un volumen V debe ser igual al flujo neto de materia a través de la superficie S que la delimita, mas la cantidad de materia transformada al interior de V debido al término del reactivo. La ecuación de Fick es conocida como la ecuación de reacción-difusión, y permite, junto con las condiciones de contorno dadas por Vanegas et al (2009), predecir la evolución de los individuos de la especie denotada por $u(t, x)$, donde J es el vector de flujo de $u(t, x)$, y D es el coeficiente de difusión. Este proceso se describe matemáticamente en forma adimensional mediante las siguientes ecuaciones desarrolladas además por Painter (1997):

$$\partial u / \partial t = D_u \nabla^2 u + \delta - k u - u^2 v \quad (4.81)$$

$$\partial v / \partial t = D_v \nabla^2 v + ku + uv^2 - v \quad (4.82)$$

Donde:

$\partial u / \partial t$:	Representa el flujo de la glucosa.
u	:	la concentración de la glucosa
$D_u \nabla^2 u$:	es la difusión de la glucosa.
δ	:	es la producción.
ku	:	representa la degradación.
$u^2 v$:	es el consumo total no lineal.
v	:	La producción de piruvato.
$\partial v / \partial t$:	Producción
v	:	producción de piruvato.

Este modelo representa la heterogeneidad de un tejido para la transformación de glucosa en piruvato (para simulaciones). La solución del modelo se lleva a cabo mediante el método de los elementos finitos, basado en el principio de simplificación y subdivisión, fue encontrada por Vanegas et al, en el dominio bidimensional $[0, \pi] \times [0, \pi]$ utilizando los siguientes parámetros: $D_u = 1,0000$; $D_v = 0,0518$; $\delta = 1,7500$; $k = 0,0500$. Realizaron 25 000 iteraciones con un paso de tiempo $\Delta t = 0,1$, y utilizaron 2 500 elementos cuadriláteros bilineales. Las condiciones de flujo en el contorno se consideraron iguales a cero.

4.3.10. SÍNTESIS DE BIOMOLÉCULAS: GLICÓLISIS

En el esquema que mostramos a continuación se sintetiza el mecanismo de la glucólisis o glicólisis es el proceso de síntesis de la molécula de glucosa para proporcionar energía al metabolismo celular. A través de una secuencia de reacciones, la glucosa es transformada en piruvato y en ATP, unidad de intercambio metabólico en el organismo vivo. Este proceso se describió en forma adimensional con las ecuaciones 3.49 y

3.50 del capítulo III, y Vanegas et al (2009), presentaron dos tipos de soluciones de estos modelos matemáticos: los patrones espacio-temporales y las ondas viajeras a los fenómenos biológicos de desarrollo tisular; uno, es el modelo químico formulado a partir de las ecuaciones de reacción-difusión cuya respuesta presenta inestabilidades de Turing; y el otro, en cuya solución la onda viajera describe el movimiento celular. Hicieron la discretización algebraica por elementos finitos, la misma que puede ser adaptada a casos y condiciones particulares, y la implementación bidimensional permite obtener, con altos niveles de estabilidad y una sensibilidad a las perturbaciones de aproximadamente 5%, alrededor del estado temporal estable en la difusión.

En la figura 4.24 se resume el proceso inverso de síntesis de la G6P, a partir de lactato, y el proceso inverso permite explicar el proceso de G6P a piruvato + ATP y posteriormente lactato.

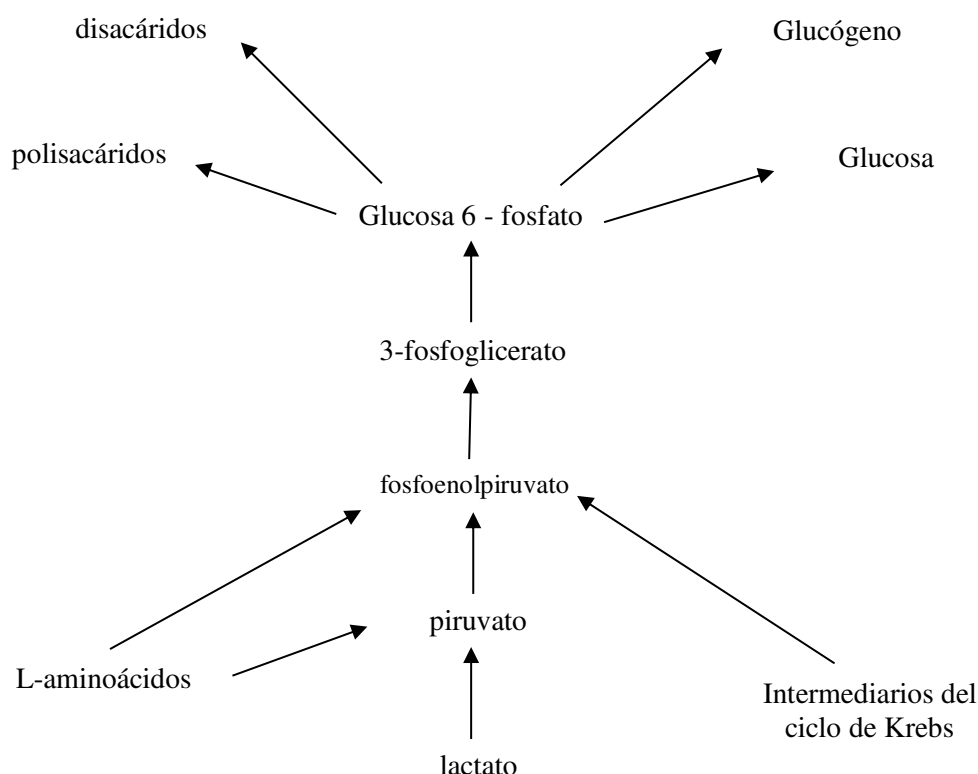
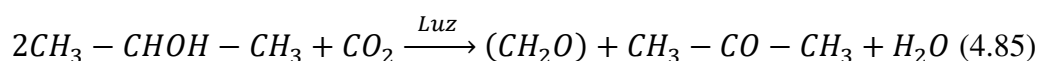
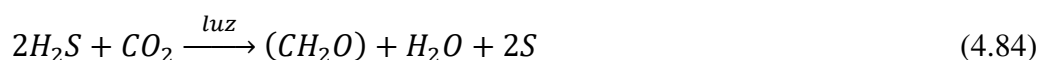


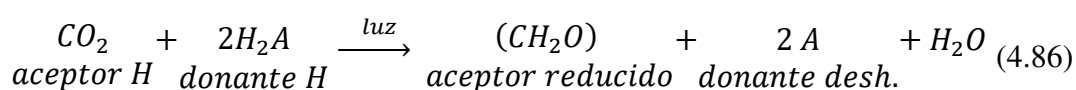
Figura 4.33: Esquema de la gluconeogénesis muestra la biosíntesis de la glucosa y otros hidratos de carbono (Teijón et al (2006)).

4. 3.11. **MODELO DE LA FOTOSÍNTESIS**

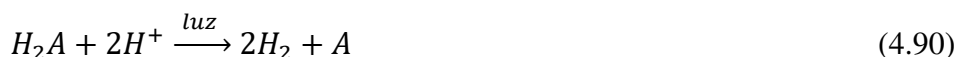
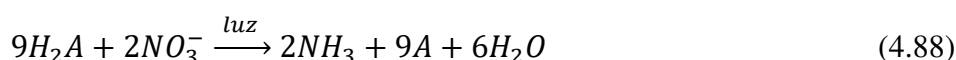
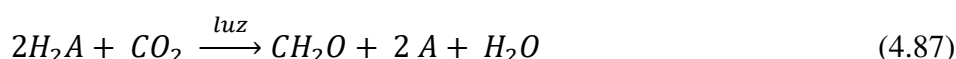
Las ecuaciones de la fotosíntesis que describen el mecanismo de consumo de la energía solar por un sistema biológico son:



Reacción general, propuesta por Van Niel (1948):



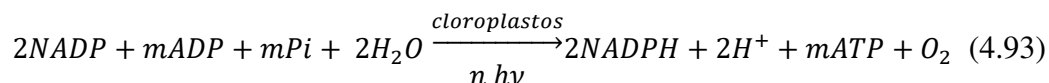
De modo que H_2A puede ser agua, H_2S , isopropanol o cualquier otro donante de H. En el proceso de la fotosíntesis pueden intervenir diferentes donantes de electrones y diferentes aceptores de electrones dependiendo del organismo, no es pues solo un mecanismo de síntesis de carbohidratos a partir del CO_2 .



La fotosíntesis es un proceso de dos etapas: en la primera la energía luminosa es fijada para oxidar $2H_2A$; y la segunda, reacción oscura, el agente reductor $[H]$ reduce el CO_2 :

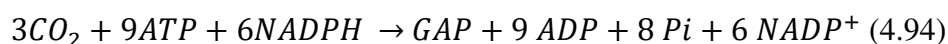


En todas las plantas verdes y varias algas el efecto combinado de la fase luminosa de la fotosíntesis puede resumirse en la siguiente ecuación:



Se observa que la energía de la luz es captada para generar ATP y NADPH. En las reacciones oscuras, éstos productos son usados para sintetizar carbohidratos y otras sustancias a partir del CO₂ (ciclo de Calvin desarrollado entre 1946 a 1953, como refiere Pettersson & Ryde-Pettersson (1988)).

La estequiometría del ciclo de Calvin es:



Las ecuaciones (4.91) y (4.92) resumen el conjunto de ecuaciones tanto de la fase luminosa como de la fase oscura.

El (CH₂O) representa a los carbohidratos sacarosa y almidón, presentes en la célula. Esta reacción ocurre en los cloroplastos de las plantas verdes (análogos a las mitocondrias de la célula animal). Éstos, son organelas de 5 µm de diámetro tienen una membrana externa muy permeable a moléculas pequeñas y iones, y una membrana interna impermeable a la mayoría de las moléculas y iones. Todas las células vivientes sintetizan ATP, pero solo las plantas verdes y unos cuantos microorganismos fotosintéticos (o fototrópicos) pueden conducir reacciones bioquímicas para formar ATP con energía radiante a través del proceso de fotosíntesis.

La reacción lumínica permite la formación de NADPH y ATP en los discos tilacoides. El estroma, porción soluble del cloroplasto contiene las

enzimas que utilizan el NADPH y el ATP, para conversión del CO_2 en azúcar mediante el proceso conocido como reacción oscura.

En las bacterias fotosintetizadoras no se produce ni utiliza oxígeno (anaerobias), y emplean, en vez de agua, otros donantes de electrones (la bacteria púrpura y la sulfurosa verde usan el H_2S).

La dinámica de la fotosíntesis presentada por Shoey de Olivera et al (2001) resume el mecanismo de la fotosíntesis de manera magistral, donde se observa que está dividida en dos partes acopladas: las reacciones de luz y las de oscuridad. La segunda es debida a reacciones complejas enzimáticas, mientras que la primera es asociada a efectos de transporte electrónico.

Las reacciones de luz, se pueden representar como:



Donde:

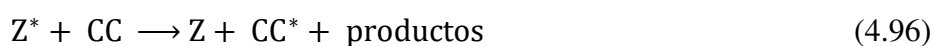
X corresponde a la luz absorbida por el sistema

X^* es el estado excitado

Z es el componente de alta energía.

Z^* es el estado excitado.

Y las reacciones de Calvin:

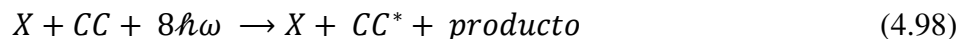


Donde:

CC corresponde al 3-PAG (ácido 3 fosfoglicérico)

CC* es la RuBP (ribulosa 1,5 - bifosfato)

La última ecuación es válida para la fijación del CO₂, y algunos autores, por efecto de simplificación, han reemplazado esas ecuaciones acopladas por una simple, introduciendo una velocidad de reacción efectiva para obtener:



Introduciendo las EDO para las cantidades N(t) o número de luz receptor excitado, y M(t) o número de CO₂ receptor:

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_1 I (N_{max} - N(t)) - k_2 M(t) N(t) \quad (4.99)$$

$$\frac{dM(t)}{dt} = k_3 C (M_{max} - M(t)) - k_4 M(t) N(t) \quad (4.100)$$

Donde, k_1, k_2, k_3 y k_4 son parámetros fenomenológicos, N_{max} es el número total de luz receptor excitado, I es la intensidad del flujo radial, C es la concentración de CO₂ en el mesófilo, y M_{max} es el número total de CO₂ recepcionado.

Normalizando las ecuaciones (4.99) y (4.100), se tiene el modelo equivalente siguiente:

$$\frac{dn}{dt} = k_1 I (1 - n) - k'_2 mn \quad (4.101)$$

$$\frac{dm}{dt} = k_3 I (1 - m) - k'_4 mn \quad (4.102)$$

Donde:

$$n = N/N_{max}, \quad m = M/M_{max}, \quad k'_2 = k_2 M_{max}, \quad y \quad k'_4 = k_4 N_{max}$$

Además de esas dos ecuaciones, que definen la dinámica de la fotosíntesis, es necesaria una ecuación adicional, con el propósito de comparar los resultados teóricos con los experimentales. La nueva

ecuación incluye la asimilación del CO_2 en un sistema de medición cerrado:

$$\frac{dC(t)}{dy} = -k_5 C(t)(1 - m(t)) + k_6 \quad (4.103)$$

Donde, k_6 representa el efecto de producción del CO_2 por fotorrespiración, y el término $-k_5(1 - m(t))$ representa el efecto de reducción del CO_2 sobre la concentración del CO_2 del sistema de medición.

El cambio que realizaron en el modelo fue la dependencia explícita del tiempo de la fuerza de acoplamiento $k_4 = p(t)$. Esta dependencia del tiempo imita el acoplamiento en una enzima. Los valores restantes tienen el mismo significado que en (4.82); y las densidades de $n(t)$ y $m(t)$ están acopladas vía $p(t)$. Así, las enzimas proporcionan un producto que media el cambio en el tiempo de aquellos números de densidad, acorde al modelo enzimático propuesto por Michaelis & Menten, donde:

$$\frac{dP(t)}{dt} = k_7 SE(t) \quad (4.104)$$

$$\frac{dSE(t)}{dt} = k_8 S(t) - (k_8 S(t) + k_8 + k_7) SE(t) \quad (4.105)$$

$$\frac{dS(t)}{dt} = -k_8 S(t) + (k_8 S(t) + k_8) SE(t) \quad (4.106)$$

Donde:

k_7 y k_8 son las velocidades de reacción

$P(t)$ es el producto.

$S(t)$ es el sustrato

$SE(t)$ es un complejo

Para resolver el sistema, se consideran los siguientes parámetros consignados en el trabajo de la referencia, que pueden ser modificados

por otros valores para determinar las variantes respecto a los datos originales, como vemos posteriormente:

$$\begin{array}{llll} k_1 = 0.01; & k_2 = 0.6; & k_3 = 1.0; & k_5 = 0.0036 \text{ y } 0.0034; \\ k_6 = 0.000105; & k_7 = 0.01; & k_8 = 0.01 \text{ y } 0.08. \end{array}$$

4. 3.12. OTROS MODELOS

Otros diversos modelos, han sido considerados en el presente trabajo de investigación, y a los cuales se hace referencia en los anexos correspondientes:

- a. El modelo de combustión
- b. El modelo de fijación de nitrógeno.
- c. El modelo de las reacciones de la respiración humana.
- d. El modelo de las polimerizaciones.
- e. El modelo de Himmelblau et al para redes de reacciones complejas.

Todos los modelos abordados son susceptibles de análisis y resolución mediante el esquema de la reacción general que se ha considerado en la primera parte de éste capítulo, lo cual incluye el análisis tensorial para determinar los estados de estabilidad según la variación de los k_{ij} correspondientes, siendo la simulación la herramienta clave para ese tratamiento.

4. 4. SIMULACION y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el análisis corresponde a la cinética de una red ocho componentes, de cuyas reacciones monomoleculares, se ha deducido la topología que concuerda con el modelo de Wei & Prater, un sistema de reacciones complejas reversibles típicas de relativa asequibilidad, y modelos más complejos, como los de Silvestri et al, el de reacciones catalíticas competitivas unidireccionales de Denbigh, el de reacciones enzimáticas tipo Michaelis & Menten, y en fin, modelos de reacciones caóticas e inestables como el de Belousov & Zhabotinski, entre otros.

En el desarrollo de éste trabajo de investigación se ha mostrado que los coeficientes de velocidad de reacción, k_{ij} , y las condiciones iniciales de un sistema de EDO, determinan diversos perfiles de la concentración frente al tiempo.

Asimismo, incremento o decremento de los valores de los k_{ij} , permite evaluar el equilibrio y el tiempo necesario para alcanzar la estabilidad funcional del sistema.

Se ha simulación el modelo de Wei & Prater, utilizando los datos experimentales de Haag y Pines, publicados en 1960 para diferentes valores de k_{ij} , y los perfiles obtenidos mostrados en las figuras 4.7 y 4.8, son indicativos de la dependencia directa con los estados de equilibrio del sistema. De manera semejante, el modelo de Silvestri, Prater y Wei para sistemas mixtos reversible–irreversible, muestra la variación del sistema cinético correspondiente.

Desde el ángulo de la simulación, todo se puede reducir a simplificar matemáticamente los modelos cinéticos, y abordarlos con una estrategia numérica para resolverlos. Los sistemas reversible – irreversible, cumplen con el principio de balanceo detallado, y con todos los principios y fundamentos de la cinética y termodinámica para su análisis.

Las aplicaciones son múltiples, tanto en el estudio y análisis teórico de los sistemas reaccionantes complejos como en el análisis y diseño de reactores catalíticos industriales, hacen asequible el modelamiento y simulación de modelos como el Verwijs et al (1992) y Westerterp et al (1996), entre otros.

Del mismo modo, el modelo del reactor de amoníaco de Verwijs et al puede ser incluido como un caso tipo, y para lo cual se ha abordado el desarrollo y discretización de las múltiples ecuaciones derivadas de la ecuación principal, y su posterior simulación. Con los datos de algunas de las condiciones dadas por Verwijs (1992), y las referencias de De Wolf (1990), se efectuó la simulación y se hizo la estimación de los parámetros de operación a nuevas condiciones de comportamiento del sistema espacio – tiempo (es decir, concentraciones vs tiempo con difusión, o temperatura vs distancia y difusión). Y, más allá de ello, se ha mostrado en el modelo generado en este trabajo que existe una dependencia directa entre los valores que asuman los k_{ij} y el logro de los estados estacionarios analizados vía tensorial.

Asimismo, las técnicas numéricas que acompañan el abordaje de todos los sistemas ecuacionales obtenidos coadyuvan a la búsqueda de soluciones, junto al propósito de incorporar el análisis tensorial como una nueva herramienta para el aprendizaje y tratamiento de los sistemas reaccionantes complejos.

La simulación y estimación de parámetros para los sistemas físicos que se representan por sets de ecuaciones diferenciales, se aplica combinando adecuadamente las técnicas numéricas estándar, ya sea tomado data previa, o probando condiciones iniciales o de frontera

Puede resultar de mucha utilidad e importancia el empleo de modelos clásicos para abordar modelos nuevos, y la analogía sistémica hace posible cualquier adaptación, como se ejemplifica en los sistemas

caóticos, que se resolvieron adaptando el modelo de Navier & Stokes aplicado a los fluidos, a un sistema de convección atmosférica, incluyendo la utilización los parámetros empíricos y /o experimentales como mostró Lorenz.

Para el modelo Reacciones Complejas de Belousov – Zhabotinsky, se resume todo el proceso de la reacción oscilante de una especie orgánica con un ácido (cítrico o malónico), que para efectos de tratamiento del sistemas referido, se ha hecho el desglose en 4 bloques (bromación, autocatálisis, oxidación del Ce(III) y la oxidación del ácido bromomalónico). El mecanismo de Noyes nos lleva al uso de aproximaciones estacionarias y pseudoestacionarias (intermedios activos muy reactivos, llegando a manipulación de concentraciones $[E^-]$ vs $[HBrO_2]$, donde es posible manipular a las 2 condiciones apropiadas para llegar a la oscilación de biestabilidad: (1) biestable; (2) autocatálisis; y, (3) no equilibrio termodinámico. Para el modelo oregonator se ilustra la figura 4.18

Para el caso de Sistemas Atractores y Fractales, de Lokta–Volterra, éste expresa la relación entre el tamaño poblacional de presas y predadores, en su interacción vital de supervivencia y crecimiento en el tiempo, en base a las respectivas tasas de natalidad y eliminación de presas, frente a la tasa de captura de las mismas y eliminación natural de los predadores. Desde el punto de vista del análisis del modelo, los sistemas de atractores son una extensión del modelo de Lorenz, puesto que a condiciones de frontera definidas, el sistema permite deducir los cambios poblacionales, estableciéndose las proporciones en t, sobre la base de la ley de acción de masas (choque – concentración), lo cual mostramos en su variedad de aplicaciones, en los diagramas de fase obtenidos.

En el modelo de la cinética bioquímica de Michaelis & Menten, el sistema de EDO representa al sistema estequiométrico que permite establecer el cambio de un sustrato a producto por acción de una enzima, mediante la interacción enzima – sustrato, efecto característico de las

reacciones de Michaelis y de Monod, y se puede concluir en que los cambios se verifican esencialmente en las concentraciones del sustrato (por decaimiento reactivo) y del producto (por efecto formativo); la enzima mantiene una línea base estable, a pesar de los cambios de los elementos reaccionantes, con lo que se verifica el rol catalítico de la misma. Naturalmente, si el sustrato está caracterizado por una composición múltiple, se pueden dar reacciones en paralelo, y hasta competitivas, ante lo cual se debe recurrir a la especificidad catalítica de la enzima, según composición molecular de cada sustrato y orientar la producción bajo el criterio de selectividad.

Para las simulaciones, se utilizaron los datos de Wilkinson, quien determinó experimentalmente en la sacarosa, y su enzima correspondiente que, para concentraciones iniciales molares de Sustrato $(S_1)_0 = 5 \times 10^{-7}$ M, enzima $(S_2)_0 = 2 \times 10^{-7}$ M, complejo $(S_3)_0 = 0$ M, producto $(S_4)_0 = 0$ M. Y para coeficientes cinéticos de velocidad de reacción: $K_1 = 10^6$, $K_2 = 10^{-4}$ y $K_3 = 10^{-1}$. Una de las interesantes conclusiones de su experimento radica en el hecho de haber realizado experimentos a escala micro en volúmenes experimentales de 10^{-15} litros, para evaluar el comportamiento de las sustancias, determinando que podía variar si se variaban los datos de composición inicial. En suma, el sistema alcanza diferentes estados y la ecuación química principal no se puede manejar analíticamente ni computacionalmente, por su dimensionalidad extremadamente alta, por lo que la variable de control es t . El orden y molecularidad de la reacción va a determinar comportamiento distinto.

Para el modelo de análisis de estabilidad de un reactor CSTR, la cinética de reacción isotérmica – consecutiva fue probada por van de Vusse, en reactores PFR y CSTR, para establecer su sensibilidad, y como quiera que el esquema muestra un producto intermedio deseado, los otros se constituyen en elementos. La experiencia de van de Vusse mostró que se debe delimitar un mecanismo de selectividad isotérmica, para lograr una óptima conversión, en reacciones de primer orden, debe ser resuelto por

englobamiento de parámetros, y; manipulando la constante de velocidad de reacción para diferentes estados, y las entalpías de reacción correspondientes, se hace posible la resolución analítica de B (producto deseado).

Sin embargo, como se muestra en la simulación, es posible variar los datos de Jiri Vojtesek & Petr Dostal, y se obtienen los perfiles mostrados en la figura 4.33, con las siguientes condiciones iniciales: $C_{A0} = 2$; $C_{B0} = 1.117$; y constantes cinéticas de velocidad: $K_1 = 5/6 \text{ min}^{-1}$; $K_2 = 5/3 \text{ min}^{-1}$; $K_3 = 1/6 \text{ mol/l} - \text{min}$; Velocidad de dilución: $q_{ov} = 4/7 \text{ min}^{-1}$. Y las condiciones iniciales modificadas: $C_{A0} = 10 \text{ mol/l}$. Se puede encontrar convergencia al estado estacionario de: $C_A = 3$; $C_B = 1.117$

Por otro lado, en el modelo de polimerización, la cinética de polimerización aniónica del estireno con el secbutilo de litio, se ha expresado en el sistema de EDO y de ahí se colige que el tamaño es un factor importante para el balance del polímero total, cuya generalización se puede resolver por el método de los momentos.

Naturalmente, la alternativa a éste tipo de polimerización la constituyen las polimerizaciones por radicales libres mediadas por nitróxidos (NMRPs), que son de gran interés científico y tecnológico, ya que permiten obtener materiales con topologías, composiciones y funcionalidades preestablecidas. Además, representan una alternativa viable a las polimerizaciones aniónicas, reduciendo sus costos, el impacto ambiental y sus exigentes condiciones de operación. La NMRP del estireno (St) ha sido ampliamente estudiada desde mediados de los 90s. Los desarrollos teóricos se enfocaron en modelos matemáticos que permiten calcular la evolución de la conversión de St, los pesos moleculares medios y la polidispersión. Sin embargo, hasta ahora, se desconoce de modelos existentes en la literatura que permitan predecir la evolución de las distribuciones de masas molares de las fracciones durmiente, muerta y viviente de poliestireno a lo largo de la polimerización. Los términos del lado derecho de las ecuaciones corresponden a la velocidad de propagación a través del polímero libre,

el polímero de los agregados de polímero y el polímero de los agregados cruzados. Este análisis se ha realizado a nivel de las ecuaciones, quedando pendiente la simulación para el ajuste de los datos.

Asimismo, en el modelo de síntesis de biomoléculas, hay una cinética reactiva glicolítica, y todo lo referido a transformaciones por reacción metabólica celular. Ante la infinidad de reacciones químicas diferentes con catalizadores específicos, se conocen los ciclos, rutas y vías metabólicas, cuyo objetivo final es dotar de energía en forma de ATPs a los seres vivos. Las 10 reacciones forman una red que para mejor interpretación se ha subdividido en dos fases (consumo de energía y degradación – producción de energía), las mismas que forman la secuencia glicolítica: activación, formación, fosforilación y deshidratación – fosforilación.

Al término del breve análisis realizado, se puede considerar que los propósitos y objetivos fundamentales de la presente investigación han sido logrados, teniendo en cuenta algunas limitaciones en la disposición de un software ad hoc, cuyo costo excede las posibilidades actuales y trasciende los límites de la Institución, por lo que se ha recurrido al uso de algunas rutinas en entorno MatLab.

4.5. PRUEBA DE HIPÓTESIS

En concordancia con la hipótesis en que se puntualiza el análisis de diversos sistemas de reacciones complejas lineales, se ha aplicado con éxito el análisis tensorial para resolver problemas de éste tipo de reacciones.

La mayor parte de los sistemas abordados se dan en fase mixta, con uso de catalizadores, lo que permite afirmar que la cinética de los sistemas catalizados es más dinámica, molecularmente hablando, por la especificidad de los catalizadores utilizados, y el análisis cinético es determinante para los cálculos en equilibrio dinámico.

Se ha observado que los sistemas reaccionantes complejos son sensibles y reactivos a las condiciones iniciales y afectan el comportamiento cinético de los mismos, porque son factores importantes el logro de los estados de equilibrio dinámico o estado estacionario.

La aplicación del análisis tensorial, ha permitido evaluar desde una óptica diferente los sistemas reaccionantes complejos lineales.

En fin, la variación de los k_{ij} se relaciona con la estabilidad (estado estacionario), por lo que se observó que es posible alcanzarlo, dependiendo de los valores de los k_{ij} . Se hizo la prueba a períodos de tiempo diferentes, observándose que al cambiar estos parámetros, cambian los estados de equilibrio, lo que explica la fuerte relación de éste parámetro con factores termodinámicos.

Por lo antes dicho, se considera que se ha cumplido “in extenso” con la hipótesis general que señala que el cálculo tensorial puede ser aplicado al estudio de las reacciones complejas lineales en fase heterogénea y la determinación de las invariantes de los tensores de reacción aplicada a diferentes topologías, así como su simulación, permiten interpretar y explicar su comportamiento espacio temporal a condiciones iniciales definidas.

Concordantemente con la primera hipótesis específica, resulta relevante el alcance del análisis tensorial de los sistemas reaccionantes complejos lineales como alternativa matemática válida y útil para una correcta interpretación.

Asimismo, se verifica la segunda hipótesis específica, pues la construcción de programas y sus simulaciones respectivas han permitido mostrar que la asequibilidad, funcionamiento, eficacia y consistencia del

cálculo tensorial enlazan las variables de los modelos para una correcta interpretación de los resultados concentración – tiempo de reacción.

Y, finalmente, los resultados de las simulaciones han permitido hacer algunas comparaciones con data existente (casos puntuales se muestran en la data de Haag & Pines utilizada en los sistemas complejos de reacciones reversibles de Wei & Prater; y la data de Wilkinson, utilizada para los sistemas enzima sustrato de Michaelis & Menten); Vanegas et al, para la glicólisis; Field et al, para las ecuaciones de Belousov y Zhabotinski; Lorenz, para su modelo caótico; van de Vusse, para su sistema de reacciones; Verwijs et al, para el sistema de amoníaco, y, en fin, por extensión, es posible verificar la tendencia a la estabilidad de cada sistema mediante la técnica de prueba y error, asequible por simulación. Esos instrumentos han permitido modular los resultados modificando condiciones iniciales y valores de los K_{ij} en cada caso abordado, y la simulación ha permitido visualizar el comportamiento dinámico de los sistemas reaccionantes complejos lineales en fase heterogénea.

4.6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

El uso de un sistema ideal de ocho componentes ha permitido analizar los diversos modelos de los sistemas reaccionantes complejos lineales incluyendo los de fase heterogénea considerados, base del presente trabajo de investigación, cubre algunos de los principales factores de la ingeniería de las reacciones químicas en lo referente a la evaluación y simulación de modelos reaccionantes complejos.

Se han incluido cinco modelos complementarios con propósitos ilustrativos.

En el modelamiento de los sistemas abordados, se ha realizado una acuciosa revisión matemática, lo que constituye un aporte para estas

tareas: el análisis tensorial por el empleo de los principios matemáticos derivados del teorema de Cayley – Hamilton y las modificaciones al postulado espacio – tiempo einsteniano hechas por Lorentz y Minkowski, que con las transformaciones invariantes de Lorentz, y el aporte del análisis de los sistemas reaccionantes complejos vía tensorial de Palomino et al., hacen del tema un argumento de mucha utilidad, de modo tal que los resultados de las simulaciones permiten relacionar las invariantes, las covariantes y las contravariantes tensoriales con los comportamientos cinéticos de los sistemas espacio – temporales, y determinar que mediante la selección correcta de los $\Delta\theta_{adr}=0.34$ y $\omega_h=11.76$ se pueden manipular los tiempos de equilibrio estacionario de los sistemas. Ello hace factible una mejor y directa evaluación del comportamiento de cada sistema reaccionante complejo.

Las simulaciones muestran en cada caso los perfiles o gráficas y/o tablas, los cuales se han elaborado sobre la base de condiciones iniciales o de frontera. En alguno de los casos se ha partido de hipótesis ideales para los coeficientes cinéticos de velocidad de reacción, K_{ij} , y en otros casos se utilizan datos de reportes y referencias científica o experimentales.

En el análisis del sistema del NH_3 de lecho catalítico, ha sido importante la elección de valores iniciales para posteriormente realizar los ajustes necesarios a objeto de verificar la estabilidad de los sistemas reaccionates lo cual se puede verificar mediante la metodología de prueba y error, que dicho sea de paso, a nivel de simulación sus costos son relativamente bajos, y ello representa una ventaja por cuanto la realización de pruebas experimentales, en los casos de industrias de procesos o sistemas ambientales, resultan imposibles o por lo menos complicados para su implementación.

CONCLUSIONES

1. Se ha modelado un sistema complejo ideal, el cual ha sido restringido de diversas maneras para el análisis y simulación.
2. Partiendo del modelo cinético de reacciones complejas lineales se ha aplicado para su solución la teoría del análisis tensorial, logrando resultados interesantes en todos los casos abordados.
3. El análisis tensorial de cinética compleja se puede extender a reacciones heterogéneas no lineales, como se observa en el sistema complejo del amoníaco, las reacciones complejas de van de Vusse, y la cinética de Michaelis & Menten, en estos casos usando análisis numérico.
4. Se ha utilizado el MatLab, para todos los casos abordados, y las gráficas resultantes corresponden a datos disponibles en la literatura y valores asumidos.
5. El algoritmo computacional desarrollado en este trabajo permite abordar problemas en una variedad de escenarios hasta hoy no abordados en la literatura especializada, siendo por tanto una contribución para la enseñanza y aprendizaje de un importante campo de la química e ingeniería química, como es la cinética de las reacciones.

RECOMENDACIONES

1. Es recomendable aplicar el análisis tensorial a los sistemas reaccionantes de diversa índole para tener una visión alterna y concordante con los métodos convencionales de análisis de los sistemas ecuacionales que los representan.
2. Es adecuado el uso de técnicas de modelamiento y simulación de sistemas reaccionantes complejos lineales y no lineales en fase heterogénea que, se ha verificado, constituyen ayudas auxiliares para una mejor identificación, visualización y resolución de su comportamiento fisicoquímico.
3. Es conveniente comparar los resultados obtenidos por simulación y manipulación de los k_{ij} con los datos de referencia, siempre que sea posible,

obtenidos por esquemas experimentales, para verificar el grado de certidumbre de los resultados aquí obtenidos.

4. Recomendamos incluir los tópicos aquí abordados como temas de investigación en los cursos de ingeniería de las reacciones de las Facultades de Ingeniería Química, y el uso del análisis tensorial como un método importante que coadyuvará al desarrollo científico y tecnológico del país, tanto como los métodos analíticos clásicos utilizados para el análisis de las reacciones.
5. Es recomendable profundizar en las aplicaciones del algoritmo computacional desarrollado en éste trabajo, el mismo que permite abordar problemas en una variedad de escenarios hasta hoy no abordados, como los analizados en el capítulo IV, por que con el método analítico no se han profundizado sistemas de mucha complejidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aguirre, J., Farid, Ch. & Alvarez, H.D. (2004). *Una aproximación a los comportamientos caóticos en procesos químicos*, Dyna, Año 71, Nro. 143, pp. 111 – 124. Medellín, Noviembre, ISSN 0012-7353. Disponible en: [http://www2.unalmed.edu.co/dyna2005/143/una aproximación a los comportamientos.pdf](http://www2.unalmed.edu.co/dyna2005/143/una_aproximación_a_los_comportamientos.pdf).

Akima, H., (1970). *A new method of interpolation and smooth curve fitting based on local procedures*, Journal. of the Association for Computing Machinery, Vol 17, N° 4, Oct. Disponible en: <http://dl.acm.org/citation.cfm?id=321609>.

Álamo, C.,T et al, (1997). *Introducción al Simulink, Modelado y simulación de sistemas dinámicos*, Universidad de Sevilla, España. Disponible en: http://www.todostuslibros.com/libros/introduccion-al-simulink-modelado-y-simulacion-de-sistemas-dinamicos_978-84-88783-43-1.

Alligood, K, T.; Sauer, T.; Yorke, J. A. (1996). *Chaos: An introduction to dynamical systems*. Springer-Verlag. New York. Disponible en: <http://ifts.zju.edu.cn/~xingangwang/Course2010/download/Yorke-chaos.pdf>.

Andersson, G., Kaufmann, P., Renberg, L., (1996). *Non-linear modelling with a coupled neural network — PLS regression system*, Journal of Chemometrics, Vol.10, 605–614. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abstract>.

Aris, R.,(1972). *Análisis de reactores*, Edit. Alhambra, Madrid, ISBN 84 – 205 – 0420 – 3.

Aris, R., (1989). *Reactions in continuous mixtures*, AIChE Journal, Vol. 35, No. 4.

Aris, R., (1989). *Vectors, tensors and the basic equations of fluid mechanics*, New York, Dover.

Aristizábal, S., R. et al, (2006). *Modelo matemático para los fenómenos de combustión en un horno de cubilote*, Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía, N° 36, pp, 70-84, Marzo, ISSN 0120 – 6230, Colombia.

- Arkin, A. and ROSS John, (1994). *Computational functions in biochemical reaction networks*, Biophyscal Journal, Volume 67, August, 560-578. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/journal>.
- Ascher, U. M. and Petzold, L. R., (1998). *Computer methods for ordinary differential equations and diferencial – algebraic equations*, Siam, Philadelphia. Disponible en http://books.google.com.pe/books/about/Computer_Methods_for_OrdinaryDiferenti.html
- Austin, G.T, (1989). *Manual de procesos químicos en la industria*, Vol. II, pp. 356 – 363, , México, McGraw-Hill..
- Babu, S., Reddy, V., (2012). *Mathematical modeling of ammonia converter*, *International Conference on Chemical, Civil and Environmental engineering*, March 24-25, Dubai, Disponible en: <http://psrcentre.org/images/extraimages/312727.pdf>.
- Baethgen, W, Martino, D.L., (2001). *Cambio climático, gases de efecto invernadero e implicancias en los sectores agropecuario y forestal del Uruguay*, International Fertilizer Development Center, Uruguay. Disponible en: http://www.inia.org.uy/disciplinas/agroclima/publicaciones/ambiente/cc_gei_agrop_forestal.pdf.
- Baker, G., (1998). *Chaotic dynamics: an introduction*, Cambridge University Press, UK 375 pp. Disponible en: http://books.google.es/books/about/Chaotic_Dynamics.html
- Baltanas et al, (1983). *Hidroisomerization and hidrocracking*, 5. 'kinetic analysis of rate data for n-octane', Industrial engineering chemical, Production Research Development, 22, p.531-539.
- Barnsley, M.F., et al., (1988). *The science of fractal images*, Library of congress catloging – in – publications data, Springer – Verkag – New York Inc. Disponible en:<http://download.springer.com/static/pdf/845/bfm%>.
- Beer, F.P., Johnston, E.R. Jr., (1972). *Mecánica vectorial para ingenieros-dinámica (T.II)*, N.York, Editorial McGraw- Hill.
- Beers, K.J., (2007), *Numerical methods for chemical engineers, applications in matlab*, Cambridge University Press, isbn-13 978-0-511-25650-9 eBook (EBL).
- Belousov, B.P., (2000), *The Way To Discovery*, Disponible en: [online] 11/28 <http://www.musc.edu/~aliev/belous.html>.

- Bhat, Y.S., Kulkarni, B.D., & Doraiswamy, L.K., (1985), *Kinetics of deamination of diethylenetriamine over an alumina catalyst*, Process design and development journal, 24, p. 525 - 530, Industrial & Engineering Chemistry Research.
- Biegler, L., Damiano, J., and Blau, G., (1986). *Nonlinear parameter estimation: A case study comparison*, AIChE Journal 32, p. 29 - 45. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690320105>.
- Bird R. B., Steward, W.E., and Lightfoot, E.N., (1982). *Fenómenos de transporte*, Barcelona, España. ISBN: 84 - 291 - 7050 - 2, Editorial Reverté S.A.
- Boudart, M., (1974). *Cinética de los procesos químicos*, Madrid, ISBN: 84 - 205 - 0475 - 0, Edit. Alhambra.
- Bywater, S., Worsfold, D.J., (1967). *Alkylolithium anionic polymerization initiators in hydrocarbon solvents*, Journal of Organometallic Chemical, pp 10, 1 - 6. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/>.
- Carberry, J.J., (1976). *Chemical and catalytic reaction engineering*, New York. ISBN: 0 - 486 - 41736 - 0, McGraw - Hill.
- Cheng, Y.M., Chang, J.R. & Wu, J.Ch, (1986). *Kinetic study of pyrolysis gasoline hydrogenation over supported palladium catalyst*, Applied Catalysis 24, pp. 273 - 285. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/journal>.
- Cominetti, O. C., (2007). *Comparación teórica de las capacidades metabólicas de saccharomyces cerevisiae y pichia pastoris para la producción de SOD*, Informe, Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Santiago de Chile.
- Constantínides, A. & Mostoufi, N., (2000). *Numerical Methods for Chemical Engineers with Matlab Applications*, Upper Saddle River, New Jersey, 07458. ISBN 0 - 13 - 013851 - 7, Prentice Hall International Series.
- Costas K., Wright, R.A., (1989). *Deadtime compensation for nonlinear processes*, AIChE Journal, September, Vol. 35, N° 9, pp 1535 - 1542. Disponible en: <http://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/>
- Dabney, J.B. & Harman, T.L., (2001). *Mastering simulink 4*, New Jersey, U.S.A. ISBN 0 - 13 - 017085 - 2, Prentice Hall editions.

Damköhler, G., (1988). *Influence of diffusion, fluid flow, and heat transport on the yield in chemical reactors*, International chemical engineering, January , Vol. 28, No. 1, pp. 133 - 197.

Diaz N. E., (2009), *Tratamiento de aguas mediante hidrodecoloración catalítica eliminación de 4-clorofenol*, UAM, Tesis para grado de doctor. Disponible en : file:///F:/%C2%A0/Ley General de Industria/ Tratamiento de aguas mediante hidrodecoloracionn catalítica%20diaz_nieto_elena.pdf

Dolan W.B., Cummings P.T., and Levan M.D., (1989). *Process optimization via simulated annealing: application to network design*, AIChE Journal, Vol 35, N° 5, pp. 725 – 736, May. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.10002/abstract>; sessiondenied Access Customised Message=&userIsAuthenticated=false.

Dunn, I. J., (1994). *Modelling with pc simulation*. VCH, John Ingham, Elmar Heinzle.

Eakman, J.M., (1969). *Strategy for estimation of rate constants from isothermal reaction data*, Industrial Engineering Chemistry, Fundamental 8 No. 1, p. 53.

Edelstein-Keshet, L., (2005), *Mathematical models in biology*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia.

El-Halwagi, M.M. & Manousiouthakis, V., (1989). *Synthesis of mass exchange networks*, AIChE Journal, Vol. 35, N° 8, Aug. pp 1233 - 1244.

Elnashaje & Alhabdan, (1989). *A computer software package for the simulation and optimization of an industrial ammonia converter based on a rigorous heterogeneous model*, Mathl. Comput. Modelling, Vol 12, N° 12, pp. 1589, 1600, 1899, Printed in Great Britain.

Elon Lages Lima, (2012). *Cálculo Tensorial*, Impa, publicações matemáticas, Brasil.

Faith, L. E. and Vermeulen, T., (1967). *Kinetics and complex isothermal reversible first order reaction systems involving three components*, AIChE Journal, Vol. 13, N° 5. Set. Disponible en: <http://www.readcube.com/articles/10.1002%2Faic.690130522>.

Farkas, A. and Mills, G.A., (2000). *Catalytic effects in isocyanate reactions*, Houdry process and chemical company, Marcus Hook, Pennsylvania, pp. 393 – 447.

- Feinberg, M., (1987). *Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors I. The deficiency zero and Efficiency one Theorems*, Chemical Engineering Science, Vol. 42, N° 10, pp. 2229 – 2268.
- Ferríz O., D, (1976). *Teoría científica de la cosmobiología-acta de ciencias I*, Lima, Grafica Producciones SCRL.
- Field, R. J. And Noyes, R.M., (2001). *Oscillations in chemical systems. II*, Journal of the American Chemical Society, Quantitative explanation of band migration in the Belousov-Zhabotinskii reaction, Vol 96, No. 25, 13 Dec 72. Disponible en: <http://www.hyle.org/journal/issues/19-1/klein.htm>.
- Field, R. J., & Richard, M. N., (1974). *Oscillations in chemical systems. IV*, Journal Chemistry Physics, Mar Vol 60, No. 5, 1.
- Fields, R. J., Körös, E. y Noyes, R. M. (1972). J. Am. Chem. Soc. 94 8649.
- Flores, M., (1977). *Cosmobiología de precisión, controles matemáticos de eventos humanos y fenómenos científicos*, Caracas, Publicaciones Invesciencias.
- Flores, T. A., (2002). *Conducta dinámica de sistemas caóticos*, Departamento de Ciencias, Universidad Iberoamericana, México.
- Fogler, H. S., (1999). *Elements of chemical reaction engineering*, New Jersey. ISBN: 0 – 13 – 973785 – 5, Prentice – Hall International, Inc.
- Frasso, G., Jaeger, J., Lambert, P., (2013). *Estimation and approximation in multidimensional dynamics*, IAP research network P7/06 of the Belgian State, nov., 25. Disponible en: <http://arxiv.org/pdf/1311.5727.pdf>.
- Froment, G.F., (1975). *Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis*, AIChE Journal, 21, No. 6, p. 1041.
- Froment, G.F., (1990). *Chemical reactor analysis and design*, Inc., Singapore, J. Wiley & Sons.
- García G., R.E. et al., (2000). *Modelo matemático del reactor de síntesis de amoníaco de la EFNC*, Tecnología Química Vol XX, N° 2, pp. 28-38, Publicación Científica Cubana Certificada (CITMA).
- García-Ochoa et al, (1987), *4th. Mediterranean congress of chemical engineering*, 1.4.1, Barcelona, p. 376, Barcelona. Spain.
- García-Ochoa, F., Romero, A. & Querol, J., (1989). *Modeling of the thermal n-octane oxidation in the liquid phase*, Industrial engineering chemical research journal, Vol. 28, pp. 43-48.

- García-Ochoa, F., Romero, A. & Santos, M., (1992). *International Chemical Engineering*, 1992, Vol. 32, N° 3, pp. 538-554., Jun.
- Gavalas, G.R., (1973). *A new method of parameter estimation in linear systems*, AIChE Journal, 19, issue 2 pages 214 – 222. Disponible en: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690190203/abstract>
- Gilat, A., (2006). *Matlab, una introducción con ejemplos prácticos*, Barcelona, España, ISBN-IO: 84 – 291 – 5036 – 8, Editorial Reverté, S.A.
- Glasscock, D.A. & Hale, J.C., (1994). *Process simulation: the art and science of modelling*, Chemical engineering/ November, p. 82 – 89.
- Glasscock, D.A. and Rochelle, G.T., (1989). *Numerical simulation of theories for gas absorption with chemical reaction*, AIChE Journal, August, Vol. 35, N° 8, pp. 1271 - 1281.
- Gleick, J., (1988). *Chaos: making a new science*, New York, Chaotic behavior in systems. ISBN 0 14 00.9250 1 1, Penguin Books Chaos.
- Guyton, J. (1987). *Tratado de fisiología medica*, pp 495 – 510, Universidad de Mississipi. Decimoprimer edición; U.S.A.
- Haag, W. O., Pines H., J. , (1960). *American Chemical Society Journal*, 82, 387, 2488.
- Harold, M.P., (1988). *Partially wetted catalyst performance in the consecutive-parallel network* AIChE Journal, Jun, Vol. 34, N° 6, pp.980 -995.
- Harper, H. A., (1971). *Review of physiological chemistry*, Los Altos, California, Lange Medical Publications.
- Hasal, P- and Kudrna, V., (1986). *Certain problems with the application of stochastic diffusion processes for the description of chemical engineering phenomena. Numerical simulation of one dimensional diffusion process*, Collec. Czech. Chemi. Commun, (Vol. 61), pp. 512 – 535.
- Haugwitz, S., (2007). *Modeling, control and optimization of a plate reactor*, Departmente of automatic control, Lund University, Suecia, ISSN 0280 – 5316.
- Hellriegel H. & Wilfarth H., (1888). *Recherches sur l'alimentation azotée des graminees et des legumineuses*, Nueva Delhi, N/A, India, S.N.Books World.
- Higham, D. J., (2007). *Modeling and simulating chemical reactions*, University of Strathclyde Mathematics Research Report 02.

- Himmelblau D.M., Jones, C.R. & Bischoff, K.R., (1967). *Determination of rate constants for complex kinetics models*, Ing. Eng. Chem., Process Design and Development 6, No. 4, p. 539.
- Hofman, H., et al, (1984). *Chemical Engineering. Symposium*. Ser. 87, p.419.
- Hougen & Watson, (1977). *Principios de los Procesos Químicos, Parte III*, BuenosAires.http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/142.htm/sec_8.htm, Edit. Géminis S.R.L.
- Hughes, J., (2009). *Network simulation introduction*, 02/20. Disponible en: <http://www.openextra.co.uk/articles/network-simulation>.
- Imarpe & Institut de Recherche Pour le Développement, (2010). *Impacto del Cambio Climático en las dinámicas oceánicas, el funcionamiento de los ecosistemas y las pesqueras en el Perú*, Lima.
- Imsland, L. and Foss, B.A., (2000). *Set stabilization of a class of positive systems*, Norwegian university of science and technology, 7491 Trondheim, Norway.
- Imsland, L., Bar, N and Foss, B.A., (2005). *Set stabilization of a class of positive systems*, Norwegian University of Science and Technology, 7491 Trondheim, Norway. Disponible en: http://www.itk.ntnu.no/ansatte/_Bjarne/pubs/journals/journal-33.pdf.
- Ippcc, (2001). *Grupo de Trabajo I; tercer informe de evaluación, cambio climático, la base científica*; IPC, París.
- Jodra et al, (1980). *Anal. Quim.*, 73, no. 3, p. 371.
- Johnson, A.F. et al, (1999). *Predicted and observed molecular weight distributions and dispersity indices in living polymerization processes: some comments*, Journal of Macromolecules Science, Review of Macromol. Chem. Phys.: C39(3), 527-560.
- Kayvan K., A. D. & Marvast, M. A., (2006). *Modeling and simulation of ammonia synthesis reactor*, Petroleum & Coal 48 (2), pp.15-23. Disponible en: <http://www.vurup.sk/pc>.
- Kayvan K., A. D., Ahmadi M. & Kakavand, M., (2006). *Modeling and simulation ammonia synthesis reactor*. Petroleum & Coal, ISSN 1337-7027. Disponible en: <http://www.vurup.sk/pc>.

- Kumar, P. & Kunzru, D., (1985). *Modeling of naphtha pyrolysis*, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, Vol 24, pp. 774-782. Disponible en: <http://pubs.acs.org/toc/iepdaw/24/3>.
- Kuo, J. and Wei, J., (1969). *A lumping analysis in monomolecular reaction systems*, Industrial and Engineering Chemical Fundamentals 8, p.124. Disponible en: <http://chemeng.iisc.ernet.in/courses/CH204/crepapers/iec>.
- Kuo, J.& and Wei, J., (1969). *Lumping analysis in monomolecular reaction systems analysis of the exactly lumpable system*, Industrial and Engineering Chemical Fundamentals 8, p. 114 – 123.
- Leonides, C.T., (1998). *Neural network systems techniques and applications*, Vol. 1 to 7, San Diego, California, USA, Academic Press.
- Levenspiel, O., (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas*, México. ISBN 968 – 18 – 5860 – 3, Editorial Limusa Wiley.
- Li, G., (1984). *A lumping analysis in mono – or/and bimolecular reaction system*, Chemical Engineering Science., Vol. 39, N° 7 / 8, pp. 1261 -1270. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/>.
- Lombira E., J., (1984). *Simulación de procesos de destilación*, Curso de Post Grado, FQIQ, UNMSM.
- Long, C.E., Polisetty, P.K & Gatzke, E.P., (1993). *Globally optimal nonlinear model predictive control*, Dpt. Of Chemical Engineering, University of South Carolina, Columbia, SC, USA 29208. Disponible en: <http://www.cse.sc.edu/~gatzke/publications/04-dycops-paper.pdf>
- Lopez Cruz et al, (2000). *Evolutionary algorithms for optimal control of chemical processes*. Proceedings of the Wasted.International Conference Control and Applications, pp.155-161. México.
- Lorenz, E. N., (1993). *The essence of chaos*, Jessie and John Danz Lecture Series, University of Washington Press, New York. Disponible en: <http://www.washington.edu/uwpress/search/books/LORESS.html>.
- Luque R., S & Vega, G, A. (2005). *Simulación y optimización avanzadas en la industria química y de procesos: HYSYS*, <http://avibert.blogspot.com> ISBN 84 – 689 – 3028 – 8.
- Luyben,W.L. (1990). *Process modeling, simulation, and control for chemical engineers*, second edition, New York. ISBN 0 – 07 – 039159 – 9, McGraw-Hill editions.

- Maíllo S., A., (2009). *La Tecnología de la gasificación aplicada a los residuos sólidos urbanos, Reaccion de Boudouart*, Reinnova, Congreso internacional en la gestión y tratamiento de los residuos municipales, España.
- Maner, B.R. et al, (1996). *Nonlinear model predictive control of a simulated multivariable polymerization reactor using second order Volterra models*, Automática. Vol 32, N° 9, pp. 1285 – 1301, printed in Great Britain.
- Mathews, J.H. & Fink, K.D. (2000). *Numerical methods using matlab*, third edition, upper saddle river, NJ 07458, Prentice Hall Inc.
- Matic, D.J. (2001). *Redes neuronales: conceptos básicos y aplicaciones*, Monografía, Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Rosario, Argentina.
- Matic, D.J., (2001). *Redes neuronales: conceptos básicos y aplicaciones*, Universidad Tecnológica Nacional, Rosario, Argentina.
- Michaelis L. and Menten M. L., (1913). *The kinetics of invertase action*, Kinetik der Invertinwirkung, Germany.
- Modak, J.M., (2002). *Haber process for ammonia synthesis*. Disponible en: http://en.wikipedia.org/wiki/haber_process
- Molga, E. & Cherbanski, R., (2011). *Hydrogen production integrated with simultaneous CO2 sequestration on fly ashes from power plants*, Chemical Engineering & Technology, Volumen 35, issue 3, pp. 539 – 546.
- Morrison, F., (1991). *The art of modeling dynamic systems, forecasting for chaos randomness & determinism*. Disponible en: http://books.google.com.pe/books/about/The_Art_of_Modeling_Dynamic_Systems.htm, John Wiley & Sons, Inc.
- Mukesh, D., (1997). *Neural network modelling of human EE patterns*, Current Sci 72(4), pp. 261.
- Muñoz, V., (2004). *Cien años de la conjetura de Poincaré*, la gaceta de la rsme, Vol. 7.3, Págs. 629–653.
- Murray, J.D., (2002). *Mathematical Biology I. An Introduction*, Seattle, U.S.A. ISBN 0 – 387 – 95223 – 3, Edit. Springer.
- Nace et al, (1971). *Process Design and Development*, Industrial & Engineering Chemistry, 10, p. 530.
- Nauman, E. B., (2002). *Chemical reactor design, optimization and scaleup*, New York, McGraw – Hill editions.

- Niu, A.Z. et al., (2004). *A New View of the Anionic Diene Polymerization Mechanism*, Macromolecular Symposium, 215, 1-15.
- Painter K.J., (1997). *Chemotaxis as a mechanism for morphogenesis*, [PhD Thesis], United Kingdom, Oxford University, 3 – 25.
- Palomino I., A., (2009). *Dinámica de Reacciones Caóticas*, artículo Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Disponible en: http://www.ciiq.org/varios/peru_2005/Trabajos/posters/P30.pdf
- Palomino et al, (2009). *Cinética de las reacciones complejas vía análisis tensorial*; Fenómenos de transferencia, Vol 4. No. 1, pp 31, Lima.
- Paynter, J. D. & Shuette, W.L., (1971). *Development of a model for kinetics of olefin codimerization*, Ind. Eng. Chem., Process Design and Development 10, p. 250.
- Perry, H., Green,D., Maloney,J., (1992). *Perry manual del ingeniero químico*. México, McGraw-Hill.
- Petersen, E.E., (1965). *Chemical reaction analysis*, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice – Hall, Inc.
- Peterson, G., (2006). *The belousov-zhabotinsky reaction*, College of the Redwoods, <http://oxygen.fvcc.edu/~dhicketh/Math222/math222index.htm>.
- Pettersson, G. & Ryde-Pettersson, U., (1988). *A mathematical model of the calvin photosynthesis cycle*, Europe Journal of Biochemical, 175, 661-672, Lund University.
- Pisabarro, A.G., (2009). *Microbiología general*, Universidad de Navarra. Disponible en: <http://es.scribd.com/doc/93710583/Microbiologia-General>
- Poincaré, H., (1898). *Science & Hypothesis*, Revue de Mitaphysique et de Morale, t. vi., pp. 1-13, January.
- Polich, W. & Page, N., (1973). *Tablas de Ascensión Recta Eclíptica* , Buenos Aires, CABA edit.
- Prasad et al., (1986). *Modeling of coal liquefaction kinetics based on reactions in continuous mixtures, part I: theory*, AIChE Journal, Vol. 32, N° 8, pp.1277 – 1287.
- Prater, Silvestri & Wei, (1967). *On the structure and analysis of complex systems of first orden chemical reactions containning irreversible steps – I general properties*, Chemical engineering science, chem eng sci 01/, Vol. 22,

- issue 12, pp. 1587-1606. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/>.
- Priestley, J., (1775). *History and present state of electricity*, London, edicion de C. Bathurst and T. Lowndes.
- Querol, J., (1987). *Oxidación del n-octano en fase líquida cinético*, Ph. D. Thesis. Complutense Universidad, Madrid.
- Quo, C. F., and Wang, M. D., (2011). *Quantitative analysis of numerical solvers for oscilatory biomolecular system models*, <http://www.biomedcentral.com/1471-2105/9/S6/S17>. Disponible en: <http://libra.msra.cn/Publication/6067191/quantitative-analysis-of-numerical-solvers-for-oscillatory-biomolecular-system-models>.
- Rase, H. F., (1977). *Chemical reactor design for process plants*, N.Y, Wiley interscience editions.
- Ray, W. H., (1972). *On the mathematical modeling of polymerization reactors*, 1972, Journal of Macromolecules Science Reviews. Macromolecules Chemistry, C8(1), 1-56.
- Raynaud de la F., S., (1953). *Una matesis de psicología*, pp.155, México, Editorial Diana.
- Raynaud de la F., S., (1959). *Nuestro universo*, Propósitos Psicológicos XV, pp.22, Nice, France. Editorial Meyerbeer.
- Rivero, P. & Herrera R., (2008). *Análisis de modelos cinéticos de polimerización vía simulación matemática*, Universidad Nacional autónoma de México, Información Tecnológica, Vol 19(4), 25 – 34, México.
- Rivero, P. y Herrera, R., (2008). *Análisis de modelos cinéticos de polimerización vía simulación matemática*, Información Tecnológica (online), Vol. 19, n.4 [citado el 2011-05-29] , pp. 25-34, UNAM.
- Rodriguez B., C. et al, (1984). *La fijación de nitrógeno atmosférico*, Consejo superior de investigaciones científicas, Salamanca, España.
- Ruan, N., (2013). *Complete solutions to mixed integer programming*, American journal of computational mathematics, 3, 27 – 30. Disponible en: <http://www.scirp.org/journal/ajcm>.
- Sama, S. & Rodríguez, J.C., (1998). *Hacia el futuro de la simulación de procesos*, Ingeniería Química Julio/Agosto, 129 -136.

- Samarski, A.A., (1986). *Introducción a los métodos numéricos*, Moscú, Editorial MIR.
- Santaló, Luis A., (1970), *Vectores y tensores con sus aplicaciones*, Editorial Universitaria de Buenos Aires.
- Schneider, K., Hupfer, L., and Hoelderich, W., (1986). *Heterogenous catalysis and fine chemicals*, Industrial and Engineering Chemical Fundamentals 24, p. 129; Schneider et al, 1986, Germany Chemical Engineering 9, p. 337. Disponible en: <http://books.google.com.pe/books>.
- Schiesser, W.E and Griffiths, G.W., (2009). *A compendium of partial differential equation models, method of lineas analysis with matlab*, Cambridge university press, UK, ISBN – 13 978-0-511-50853-0
- Scott, S.K. et al, (2000). *Complex chemical reactions – A review*, pp. 209 – 215, Chemical engineering Science 55, corresponding author: s.k.scott@chem.leeds.ac.uk (S. K. Scott).
- Scott, S.K., (1994). *Oscillations, waves and chaos in chemical kinetics*, Oxford University Press, Primer Series.
- Segel, L., (2003). *Aspects of biochemical kinetics*, Dec. Libuk7, pp.14.
- Shinnar and Feng, (1985). *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 24, p. 153.
- Shlegel, H. G., (1997). *Microbiología general*, Barcelona, España, Ediciones Omega S.A.
- Shoey de Olivera et al, (2001). *A simple model for the dynamics of photosynthesis*, Analytical Sciences, April, Vol 17, The Japan Soc. For Analytical Chemistry.
- Shonkwiler, R. W. and Herod, J. (2009). *Mathematical biology, an introduction with maple and matlab*, Boston, Editorial Springer.
- Silvestri et al, (1970). *Chemical Engineering Science*, 22, p. 1587 1967; 23, p. 1191 1968; 25, p. 407.
- Simon, J.M., (1968). *Computer control of the ammonia process: a simulating study of an ammonia quench converter in both the steady and transient modes*, Rice University, Michigan.
- Skeirik and Grulke, (1985). *A calculation scheme for rigorous treatment of free radical polymerizations*, Chem. Eng. Sci. 40, No. 3, p. 535 – 538.

- Sokolnikov, I.S., (1951), *Tensor Analysis*, John Wiley & Sons, Inc. Los Angeles, Cal, USA.
- Stelins and Froment, (1981). *Industrial & Engineering Chemistry*, Product Research and Development 20, p.660.
- Storch, H. H. , (1957). *An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia*, American Chemical Society, Journal, 79(13), pp.3616-3617. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/> .
- Stundzia and Lumsden, (1996). *Journal of Computational Physics*, N° 127, pp. 196 – 207.
- Sundaram, K.M. and Froment, G.F. (1977). *Modeling of thermal cracking kinetics – II: cracking of iso-butane, of n-butane and of mixtures ethane – propane – n-butane*, Chemical engineering science, Volume 32, issue 6, pages 609-617.
- Sundaram, K.M. and Froment, G.F., (1977). *Modeling of thermal cracking kinetics I, Thermal cracking of ethane, propane and their mixtures*, Chemical Engineering Science, N° 32, p. 601 - 608.
- Synge, J. L. & Schild, A. (1949), *Tensor Calculus*, Editorial Dover, Canadá.
- Tang, Y.P., (1971). *On the estimation of rate constants for complex kinetic models*, Industrial Engineering Chemistry Fundamentals 10, p. 321.
- Teijón et al, (2006). *Fundamentos de bioquímica metabólica*, Madrid, Editorial Tebar S.I.
- Trambouze, P.J. & Piret, E.L., (1959). *Continuous stirred tank reactors: designs for maximum conversions of raw material to desired product homogeneous reactions*, University of Minnesota, Minneapolis, Minnesota, AIChE journal, pp. 384 – 390.
- van de Vusse, J.G., (1964). *Plug-flow type reactor versus tank reactor*, Chemical Engineering Science, N° 91 p. 994. Disponible en: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/>.
- Vanegas, J. C. et al, (2009). *Ingeniare*, revista chilena de ingeniería, vol. 17 N° 2, pp. 182 – 184.
- Vanegas, J.C. et al, (2009). *Revista cubana de investigaciones biomédicas*; N° 28 (4).

- Vargas, P, (2009). *El cambio climático y sus efectos en el Perú*, Julio Serie de documentos de trabajo, Banco Central de Reserva del Perú, Lima, Perú.
- Vemuri, V. R., (1992). *Artificial neural networks : concepts and control applications*, IEEE Computer Society Press tutorial. California.
- Verwijs, J.W. et al, (1995). *Reactor operating procedures for startup of continuously operated chemical plants*, AIChE Journal, Jan. Vol 41 N° 1, pp.152.
- Verwijs, J.W. et al., (1994). *Start-up and safeguarding of an industrial adiabatic tubular reactor*, Chemical Engineering Science, Vol. 49, N°248, pp. 5519-5532, Printed in Great Britain.
- Verwijs, J.W. et al., (1992). *Start-up of an industrial adiabatic tubular reactor*, AIChE journal, december, Vol. 38, N° 12, pp. 1871-1880.
- Villavicencio N., M., (1999). *Bioquímica I*, Lima, , Fondo Editorial Universitarios UNMSM.
- Villavicencio N., M., (1999). *Bioquímica II*, , Lima, Fondo Editorial Universitarios UNMSM.
- Van Niel, C.B., (1949). *The “Delft School” and the rise of general Microbiology*, Microbiology and molecular biologists reviews.
- Vojtesek, J, & Dostal, P., (2009). *Simulation of adaptive control of continuous stirred tank reactor*, Review scientific paper, Czech Republic, p. 133-144.
- Walas, S.M., (1959). *Reaction kinetics for chemical engineers*, New York, McGraw –Hill.
- Weaver, R. E. C., (1969). *Analysis of a complex chemically reacting system*, Chemical Engineering Progress Symposium Series, N° 84, Vol. 64, pp. 45-53.
- Wei & Prater, (1962). *The structure and analysis of complex reaction systems*, Socony Mobil Oil Co., Inc., Research Department, Paulsboro, New Jersey, pp. 203-391.
- Wei J. & Prater, Ch. D., (1962). *Advances in catalysis*, Vol. 13, p. 204, New York.
- Weinstein & Ziegler, (1976). *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, N° 89, Vol. 64, 64 – 75.
- Westerterp, K.R., Molga, E.J., and van Gelder, K.B., (1996). *Chemical reaction engineering laboratories*, Faculty of Chemical Engineering, University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands

- Westerterp, K.R., Wijngaarden, R.J. (1992). *Principles of chemical reaction engineering*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. B4. VCH. Weinheim.
- Wilkinson, D.J. (2012). *Stochastic Modelling for Systems Biology*, Second Edition (Chapman & Hall/CRC Mathematical & Computational Biology Series), London EC2A 4BQ UK. Disponible en: <http://www.amazon.com/Stochastic-Modelling-Systems-Mathematical-Computational/dp/>.
- Wong Y. Y. et al, (2005). *Applied numerical methods using matlab*, ISBN 0 – 471 – 69833 – 4, John Wiley & Sons, Canada INC., publication.
- You and Nikolaou, (1993). *AIChE Journal.*, Vol. 39, N° 10, Oct.
- Yuguo & Changying, (1989). *Journal of chemical industry and engineering*, Vol. 4, N° 2, China.
- Yusup, S. et al, (2006), *Modeling and optimization of ammonia reactor using shooting methods*, *Proceedings of the 5th wseas int. conf. on data networks, communications & computers*, Bucharest, Romania, October 16 – 17, 2006.
- Zhabotinsky, A.M., et al, (1994). *Stratification in a thin-layered excitable reaction diffusion system with transverse concentration gradients*, *The Journal of Physical Chemistry*, Aug. 98, (33), pp. 7981 - 7990
- Sad, M. R. et al., (2007). *Hidrogenación selectiva de metil ésteres de ácidos grasos para obtención de alcoholes grasos* / *Avances en Química*, 2 (2), 17-24
- Y. Pouilloux, F. et al, (2000). *Selective Hydrogenation of Methyl Oleate into Unsaturated Alcohols in the presence of Cobalt_Tin Supported over Zinc Oxide Catalysts*, *Catal. Today*, 63, 87.
- Gianni D. et al, (2014). *Modeling and Simulation Based Systems Engineering Handbook*, ebooks chemical engineering, ISBN 13:978-1-4665-7146-4, Boca Ratón, FL.

ANEXOS

ANEXO 1

REACTOR CSTR REACCIÓN DE van de Vusse

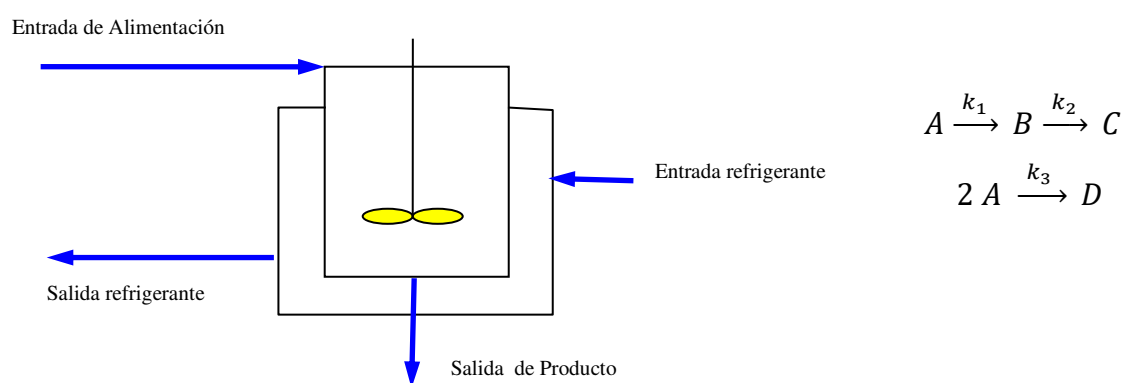


Figura A1.1. Reactor Tanque de agitación continua (CSTR)

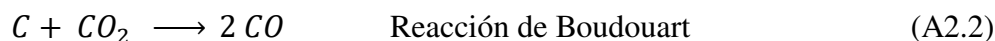
ANEXO 2

MODELO DE LA COMBUSTIÓN

Las reacciones del modelo de combustión del coque en un horno de cubilote son:



Este tipo de reacción es exotérmica y heterogénea, considerando que el coque es sólido, y el fluido es el aire, y en las condiciones adecuadas, la velocidad de reacción está controlada por el transporte del reactante gaseoso (oxígeno) hasta la superficie del coque.



En este caso, la reacción es endotérmica y consume gran parte del calor generado en el proceso. También es heterogénea, y los mecanismos cinéticos que la gobiernan dependen de la temperatura. A temperaturas menores de 1000°C, la velocidad está controlada por la reactividad, que depende de la calidad del coque, y de las condiciones de coquización. En el rango de 1000 y 1200 °C, la velocidad está limitada por dos mecanismos: el transporte del reactante gaseoso CO₂ hasta la superficie del coque y la difusión de este a través de los poros, siendo la propiedad más importante en este caso, el volumen y la estructura de los poros. Y, si la temperatura es mayor a 1200°C, la reacción es muy rápida, y el CO₂ no tiene tiempo de difundirse hacia el interior, por lo tanto, la velocidad de reacción queda limitada por el transporte del reactante en la fase gaseosa y depende del área de superficie específica del coque.



En esta reacción, el vapor de agua que ingresa en el aire soplado reacciona con el coque, y la velocidad de gasificación por vapor de agua está determinada por el transporte del reactante hasta la superficie de reacción y por la difusión del reactante a través de los poros.

Las velocidades de reacción son las siguientes:

$$\begin{aligned}
 d(O_2)/dt &= k_1 a_{SupCoque} C_{O_2} \\
 d(CO_2)_1/dt &= k_2 a_{SupCoque} C_{CO_2} \quad (\text{Difusión externa}) \\
 d(CO_2)_2/dt &= (d_{SupCoque}/6)(\rho_{SupCoque}/M_C)k_v \eta a_{SupCoque} C_{CO_2} \quad (\text{Difusión interna}) \\
 d(CO_2)/dt &= 1/[1/(d(CO_2)_1/dt) + 1/(d(CO_2)_2/dt)]
 \end{aligned}
 \tag{A2.4}$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores en serie, se obtiene la velocidad global de gasificación del CO_2 .

$$d(H_2O)_1/dt = k_3 a_{SupCoque} C_{H_2O} \quad (\text{Gasificación por vapor de agua, externa})$$

$$\begin{aligned}
 d(H_2O)_2/dt &= \\
 & (d_{SupCoque}/6 M_C) a_{SupCoque} 4.367 \times 10^7 \exp[-32121/T_{gases}](C_{H_2O})^{0.58}
 \end{aligned}$$

(gasificación por vapor de agua en el poro, interna).

$$d(H_2O)/dt = 1/[1/(d(H_2O)_1/dt) + 1/(d(H_2O)_2/dt)] \tag{A2.5}$$

Combinando las dos ecuaciones anteriores en serie, se obtiene la velocidad global de gasificación del vapor de agua.

El sistema (A2.5), para la velocidad global de gasificación del CO_2 y del vapor de agua, que se resuelve utilizando los datos experimentales de Aristizábal et al (2006), permite identificar las seis condiciones iniciales que corresponden al flujo de las especies gaseosas al nivel de las toberas del horno de cubilote utilizado, conociendo el caudal del aire soplado (Q_{soplo}), el % de enriquecimiento con O_2 y la temperatura de entrada,

hay que convertir el caudal volumétrico a flujo másico para poder ser utilizado como condición inicial (1 kilomol de gas ideal ocupa 22,4140 m³).

$$Q_{\text{másico}} = Q_{\text{soplo}}/22,4140 \quad (\text{A2.6})$$

Donde: $Q_{\text{másico}}$ es el caudal másico en Kmol/s
 Q_{soplo} es el caudal del aire soplado en Nm³/s

$$\text{flujo soplo} = Q_{\text{másico}} / \left(\frac{\pi}{4} D^2_{\text{cubilote}} \right) \quad (\text{A2.7})$$

Donde: flujo soplo es el flujo de aire soplado en kmol/m² s.

$$\text{flujo O}_2 = \text{flujo soplo} (\% \text{ O}_2/100) \quad (\text{A2.8})$$

Donde: flujo O₂ es el flujo de oxígeno molecular en el aire de soplado
 $\% \text{ O}_2$ es el porcentaje total de oxígeno en el aire de soplado (21% del aire atmosférico mas el % de enriquecimiento).

La séptima condición inicial corresponde al flujo del carbono en el coque al nivel de las toberas. Se asumió un valor de 10⁻⁶ [kmol_{carbono} / m² s], para el flujo de carbono en el coque al nivel de las toberas, tal como se hizo para las especies gaseosas. Los perfiles se han construido con MatLab y Simulink, solamente en base a datos asumidos en el modelo matemático, para efecto de comparación con datos experimentales, tomamos los datos obtenidos por el equipo de investigadores, antes referido.

ANEXO 3

REACCIONES DE FIJACIÓN DEL NITRÓGENO

Refiere *Pisabarro* (2009) que la ruta cíclica de fijación del N_2 empieza en el nitrógeno atmosférico (N_2), que al contacto con las bacterias fijadoras del nitrógeno (*Rhizobium*, *Azotobacter*, los hongos y las cianobacterias) se transforma en NH_3 , el cual por reacción con nitrosomonas se transforma en nitrito (NO_2). Luego, por nitrificación bacteriana (con nitrobacter) forma el nitrato (NO_3) y el ión amonio (NH_4^+) en el suelo. En este punto, se aperturan dos reacciones: Una, al contacto con los microorganismos sintetiza las proteínas vegetales, que constituyen las estructuras orgánicas de las plantas, y al ser consumidas por los animales forman las proteínas animales. En ambos casos, tanto de las plantas como de los animales, ocurre la degradación (descomposición y muerte, o excreción), que culminan con la amonificación por *Clostridium acetobacter*, regenerándose el NH_3 . Otra, la desnitrificación bacteriana, que al contacto con *Bacillus pseudomonas*, libera nitrógeno (N_2), que retorna a la atmósfera.

Por un lado, el nitrógeno atmosférico (79% de la composición del aire), es asimilado por las biomoléculas en forma de NH_4 . El nitrógeno se fija por la acción de bacterias fijadoras (como el *Rhizobium* propio de las leguminosas), y de las algas verde – azuladas (como la *spirulina*). La fijación ocurre en la raíz de la planta, de donde es suministrado tanto a la planta como a la bacteria.

Por otro lado, la fijación del nitrógeno en los fertilizantes es un proceso industrial que ocurre a $500^\circ C$, utilizando hierro como catalizador, y 300 atm de presión.



La fijación del nitrógeno puede ser inhibida por el CO. El donante de electrones o de hidrógeno para la reducción del nitrógeno molecular a NH_3 , muchos organismos fijadores usan H_2 molecular. También el piruvato y el formato son fuente de hidrógeno o electrones. La enzima compleja nitrogenasa actúa en la fijación del nitrógeno, y el

oxígeno la inactiva. Este complejo tiene la reductasa (reductor de alto poder) y la nitrogenasa (reductor de nitrógeno a NH_4):

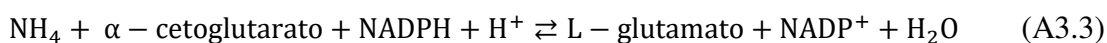


Esta ecuación muestra la conversión de N_2 en NH_4 y su mecanismo es aproximadamente el mostrado por Rodríguez et al (1984):

- i. La ferredoxina reducida transfiere sus electrones a la reductasa (ferroproteína).
- ii. La unión ATP reductasa posibilita la transferencia de electrones a la nitrogenasa.
- iii. Hidrólisis de ATP y disociación de la reductasa de nitrogenasa.
- iv. Fijación del N_2 por la nitrogenasa y su reducción. La regeneración de la ferredoxina por la NADH-ferredoxinreductasa (o por deshidrogenasa pirúvica).

De acuerdo a lo mencionado por Villavicencio (1999) “son necesarios un conglomerado de 18 genes para codificar las proteínas (enzimas) necesarias para la fijación del nitrógeno en la *Klebsiella pseudomoniae*, y se podrían injertar genes fijadores en las plantas no leguminosas (cereales). Las leguminosas evitan la inactivación por la hemoglobina presente en los nódulos”.

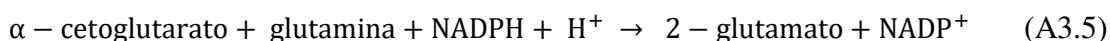
Finalmente, el NH_4 formado es asimilado para formar los aminoácidos glutamato y glutamina, compuestos claves en la asimilación del nitrógeno en las biomoléculas. El glutamato es sintetizado del NH_4 y α -cetoglutarato por acción del glutamato deshidrogenasa:



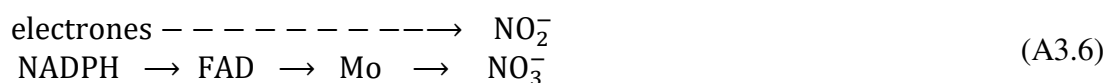
El ión NH_4^+ es incorporado a la glutamina por la glutamina sintetasa gracias a la energía proporcionada por el ATP:



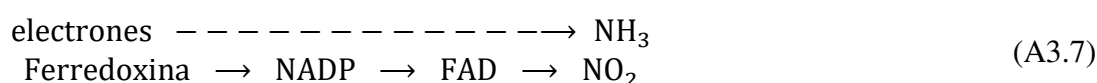
La mayoría de los procariotes contienen además de glutamato deshidrogenasa y de la glutamina sintetasa la glutamato sintetasa que cataliza la aminación reductiva del α - cetoglutarato:



La reducción del nitrato a nitrito se realiza por la nitrato reductasa que es una flavoproteína con Mo y citocromo-b, y que utiliza NADPH como donante de electrones:

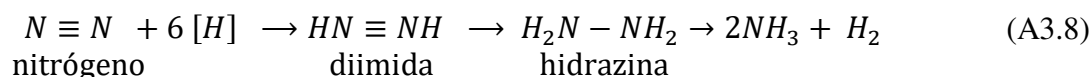


El nitrato también puede ser usado por algunos microorganismos como aceptor terminal de electrones en vía del oxígeno (respiración nitrato), y va a formar ATP (a partir de ADP + Pi):



En la respiración se requieren 4 electrones para reducir el O₂, y para la fijación del N₂ se requieren 6. El NH₃ como producto final de la reducción es utilizado para aminorar el α-cetoglutarato, para la trans aminación.

Se sabe que la fijación biológica del nitrógeno es un proceso de reducción donde el sistema de la nitrogenasa transfiere 6 [H] al N₂ y libera 2[H] como H₂. El NH₃ es el primer producto demostrable de la reacción



Tanto la diimida como la hidracina pueden posibilitar productos intermedios, ligados a la enzima, nitrogenasa (sintetizada en muchas bacterias únicamente en aquellas condiciones en las que es necesaria para el crecimiento, esto es, en ausencia de una fuente utilizable de N₂), la cual es muy sensible al oxígeno, y la elevada ganancia en nitrógeno, por el principio de la fijación simbiótica de nitrógeno en los nódulos radicales de las leguminosas desarrollado por Hellriegel & Wilfarth (1886 -1888), se ha utilizado en técnicas de cultivos diversas.

Por otro lado, las cianobacterias fijadoras del N₂ (como *anabaena azollae*, *azobacter chroococcum*, *azobacter vinelandii*, *xanthobacter autotrophicus*, *klebsiella penumoniae*, etc.), también establecen simbiosis con plantas superiores comportándose como miembro fijador del N₂. El esquema siguiente sintetiza el mecanismo de fijación de N₂:

El sistema de las ecuaciones (A3.1) a (A3.6), puede ser resuelto por análisis estequiométrico. Las ecuaciones de velocidad de reacción del mismo:

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = k_1 C_{N_2} C_{H_2}^3 - k_2 C_{NH_3}^2 \quad (a\ 500^\circ C\ y\ 300\ atm) \quad (A3.9)$$

$$\frac{dC_{NH_4}}{dt} = -k_3 C_{N_2} C_{H_2O}^{12} C_{ATP}^{12} \quad (A3.10)$$

$$\frac{dC_{glutamina}}{dt} = k_4 C_{glutamato} C_{NH_4^+} C_{NADPH} \quad (A3.11)$$

$$\frac{dC_{2-glutamato}}{dt} = k_5 C_{\alpha-cetoglutarato} C_{glutamina} C_{H^+} C_{NADPH} \quad (A3.12)$$

$$\frac{dC_{NO_3^-}}{dt} = k_8 C_{Mo}; \quad \frac{dC_{Mo}}{dt} = k_7 C_{FAD}; \quad \frac{dC_{FAD}}{dt} = k_6 C_{NADPH} \quad (A3.13)$$

$$\frac{dC_{NO_2^-}}{dt} = k_{11} C_{FAD}; \quad \frac{dC_{FAD}}{dt} = k_{10} C_{NADP}; \quad \frac{dC_{NADP}}{dt} = k_9 C_{Ferredoxina} \quad (A3.14)$$

ANEXO 4

MODELO DE LAS REACCIONES DE LA RESPIRACIÓN HUMANA

El sistema de reacciones que se verifican en la respiración ocurre mediante dos fases:

- a. Conductiva o de generación (tráquea, bronquios, bronquiolos, terminal de bronquiolos).
- b. Respiratoria, crea la zona de convección, la respiración es determinada por las generaciones (respiración bronquial, ducto alveolar, saco alveolar).

La respiración está referida al intercambio de dos gases (O_2 y CO_2), entre el cuerpo y el ambiente. El transporte del oxígeno por la sangre, desde los pulmones hasta los tejidos es debido a la capacidad de la hemoglobina de combinarse con el oxígeno:



[Hb = hemoglobina reducida (deoxigenada); HbO_2 = oxihemoglobina]

La disociación de la oxihemoglobina depende de la tensión del oxígeno. La forma de la curva de disociación varía con la tensión del CO_2 . El incremento de oxígeno solo varía levemente el grado de saturación de la hemoglobina. Si la tensión del oxígeno cae, la saturación de la hemoglobina decae lentamente hasta que la tensión del oxígeno alcance cerca de 50 mm Hg.

El CO_2 está distribuido entre la sangre venosa y la arterial, de modo que su transporte es por medio de la sangre, tanto en las células como en el plasma. El CO_2 de la sangre arterial se desorbe y es liberado hacia los pulmones y al exterior. Es obvio que no todo el gas se encuentra en el plasma sanguíneo, sino que existe en el plasma y en otras formas, de las cuales se identifican tres fracciones:

- Una pequeña parte de ácido carbónico.
- La fracción en forma de carbamino con CO₂, el cual es transportado combinado con proteínas (principalmente hemoglobina).
- La fracción de bicarbonato en combinación con los cationes sodio o potasio.

La hemoglobina absorbe el gas carbónico estableciendo un estado de equilibrio dinámico, representado por la siguiente ecuación:

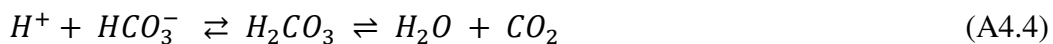


Donde: Hb – NH₂ representa el grupo amino libre de la hemoglobina.

La cantidad de CO₂ disuelto en la sangre no es grande, pero es importante porque cualquier cambio en la concentración puede determinar el siguiente estado de equilibrio:



En los pulmones, la formación de oxihemoglobina a partir de la hemoglobina reducida, puede regenerar iones hidrógeno, los cuales pueden reaccionar con el bicarbonato para formar H₂ CO₃, porque la baja tensión de CO₂ en el pulmón, el equilibrio entonces sería:



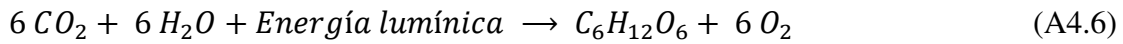
Las ecuaciones diferenciales están referidas a las velocidades de respiración (consumo de O₂ y producción de CO₂), en función del tiempo:

$$\begin{aligned} \frac{d(O_2)}{dt} &= -k_1 C_{Hb} C_{O_2} + k_2 C_{HbO_2} \\ \frac{d(CO_2)}{dt} &= -k_3 C_{CO_2} C_{H_2O} + k_4 C_{H_2CO_3} + k_9 C_{H_2CO_3} - k_{10} C_{H_2O} C_{CO_2} \\ \frac{d(H_2CO_3)}{dt} &= k_3 C_{CO_2} C_{H_2O} - (k_4 + k_5) C_{H_2CO_3} + k_6 C_{H^+} C_{HCO_3^-} + k_7 C_{H^+} C_{HCO_3^-} - \\ &\quad (k_8 + k_9) C_{H_2CO_3} + k_{10} C_{H_2O} C_{CO_2} \end{aligned} \quad (A4.5)$$

$$dH^+/dt = k_5 C_{H_2CO_3} - k_6 C_{H^+} C_{HCO_3^-} - k_7 C_{H^+} C_{HCO_3^-} + k_8 C_{H_2CO_3}$$

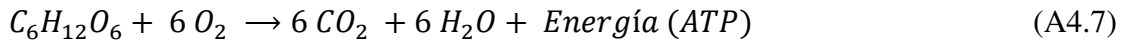
$$d(HCO_3^-)/dt = k_5 C_{H_2CO_3} - k_6 C_{H^+} C_{HCO_3^-} - k_7 C_{H^+} C_{HCO_3^-} + k_8 C_{H_2CO_3}$$

Reacción de la Fotosíntesis:



Es un proceso anabólico que requiere energía (endotérmico).

Reacción de la Respiración:



Es un proceso catabólico que libera energía (exotérmico). La fotosíntesis es un proceso opuesto a la respiración. Mientras que en ésta la glucosa se combina con el oxígeno para producir agua y dióxido de carbono, en la fotosíntesis, gracias a la luz del Sol, el agua y el dióxido de carbono se combinan para dar glucosa.

ANEXO 5

CINÉTICA DE UNA RED DE REACCIONES MONOMOLECULARES DE WEI & PRATER

Wei & Prater consideraron una red de reacciones monomoleculares con n componentes A_i ($i = 1, 2, \dots, j, \dots, n$) y la cantidad a_i interconectados por medio de reacciones reversibles de primer orden. Sea la constante de velocidad para la reacción de i hasta j especies k_{ji} , es decir, $A_i \xrightarrow{k_{ji}} A_j$; no habrán constantes de velocidad de la forma k_{ii} . Algunas de las parejas de coeficientes cinéticos k_{ji} y k_{ij} pueden ser iguales a cero, pero en el equilibrio el sistema contiene cantidades finitas a_i^* de todos los componentes. La composición del sistema en cualquier instante se representa por las fracciones molares a_i de todos los componentes A_i .

Wei & Prater analizaron los datos obtenidos por Haag, Pines y Lago, y los cambios que hay en la composición con respecto al tiempo. Para efectos ilustrativos, consideraron el sistema “isomerización de butenos”, de tres componentes. La generalización a sistemas multicomponentes se deduce en consecuencia. El siguiente sistema de reacciones reversibles monomoleculares de Wei & Prater siguiente:



Se puede representar en un diagrama triangular:

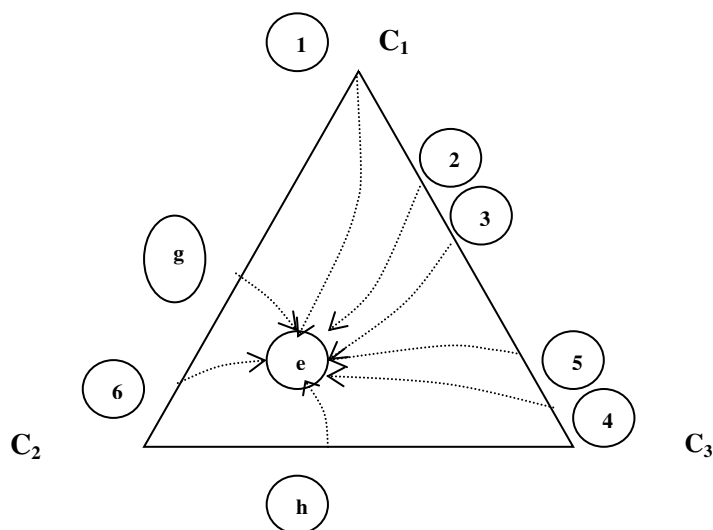
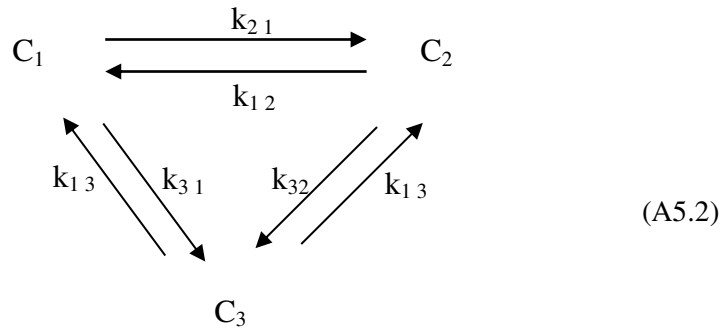


Figura A5.1. Diagrama triangular del sistema de Wei & Prater.

(Disponible en advances in catalysis, J. Wei and Ch.D. Prater, 1962)

Y también:



El conjunto de EDO que representa el sistema (A5.2) es:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_1}{dt} &= -(k_{21} + k_{31})C_1 + k_{12}C_2 + k_{13}C_3 \\
 \frac{dC_2}{dt} &= k_{21}C_1 - (k_{12} + k_{32})C_2 + k_{23}C_3 \\
 \frac{dC_3}{dt} &= k_{31}C_1 + k_{32}C_2 - (k_{13} + k_{23})C_3
 \end{aligned}
 \tag{A5.3}$$

Utilizando la notación matricial, el sistema se representa así:

$$d\alpha/dt = K\alpha \tag{A5.4}$$

Donde $\dot{\alpha}$ es el vector de las derivadas:

$$\dot{\alpha} = \begin{bmatrix} \frac{dC_1}{dt} \\ \frac{dC_2}{dt} \\ \frac{dC_3}{dt} \end{bmatrix} \tag{A5.5}$$

α es el vector columna:

$$\alpha = \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{bmatrix} \tag{A5.6}$$

y K es una matriz cuadrada de coeficientes cinéticos:

$$K = \begin{bmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{12} & k_{13} \\ k_{21} & -(k_{32} + k_{12}) & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & -(k_{13} + k_{23}) \end{bmatrix} \quad (\text{A5.7})$$

La solución puede requerir la evaluación de los eigenvalores λ_i y los vectores característicos x_i de la matriz K .

Wei & Prater tomaron una primera composición inicial conveniente (cis-2-buteno puro), para fines de determinación del camino de la reacción en las cercanías al equilibrio. Es decir:

$$\alpha = \begin{bmatrix} I - buteno \\ cis - 2 - buteno \\ trans - 2 - buteno \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A5.8})$$

Por lo que, aplicando los valores de las constantes, se puede llegar a una verificación del perfil de las concentraciones respecto al tiempo (como veremos en el capítulo de discusión del modelo), para el modelo base. Las modificaciones se pueden simular en las corridas que sean necesarias.

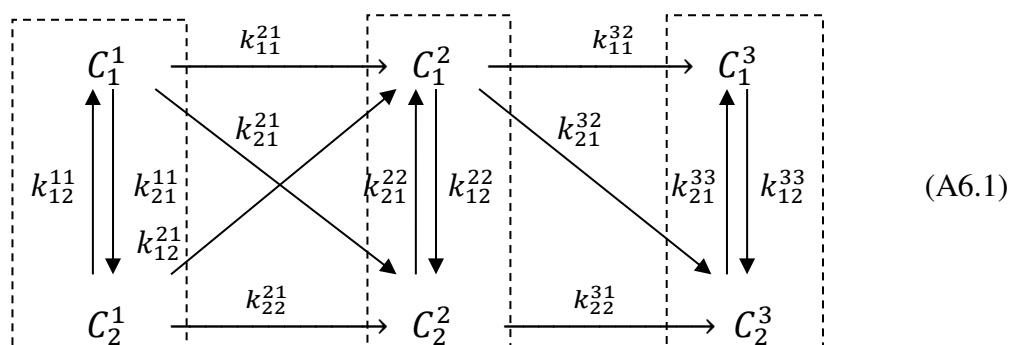
ANEXO 6

SISTEMAS COMPLEJOS DE PRIMER ORDEN DE REACCIONES QUÍMICAS CON PASOS IRREVERSIBLES (PRATER, SILVESTRI Y WEI)

Las estructuras matemáticas de este modelo son considerablemente más complicadas que las estructuras de los sistemas completamente reversibles, porque el principio de balanceo detallado no se puede aplicar al sistema entero como refieren Prater et al. (1967). Ocurre que los vectores característicos no corresponden a la respuesta de las reacciones de línea recta y la matriz de la constante de velocidad no siempre puede ser diagonalizada. Una descomposición de este sistema en subsistemas de reacciones reversibles interconectadas por pasos irreversibles permite introducir el principio de balanceo detallado y lleva al desarrollo de teoremas que podrían incrementar grandemente la capacidad para estudiar cada sistema.

Estructura General del Sistema de 1^{er} orden con pasos irreversibles.

Modelo de un sistema de reacción siguiente:



Se pueden reescribir en subsistemas reversibles (las líneas intermitentes)



y el sistema puede entonces ser escrito como:



En el esquema logrado (A6.2) los pasos irreversibles conectando M^1 , M^2 y M^3 representan todos los pasos irreversibles que ahora conectan las especies individuales a lo largo de los subsistemas reversibles.

La estructura de las ecuaciones (A6.1) lleva a la generalización para sistemas de n componentes:

$$\begin{array}{l}
 \frac{dC_1}{dt} = \left(\sum_{j=1}^n k_{j1} \right) C_1 + k_{12}C_2 \dots + k_{1m}C_m \dots + k_{1n}C_n \\
 \vdots \\
 \frac{dC_m}{dt} = k_{m1}C_1 + k_{m2}C_2 \dots - \left(\sum_{j=1}^n k_{jm} \right) C_m \dots + k_{mn}C_n \tag{A6.4} \\
 \vdots \\
 \frac{dC_n}{dt} = k_{n1}C_1 + k_{n2}C_2 \dots + k_{nm}C_m \dots - \left(\sum_{j=1}^n k_{jn} \right) C_n
 \end{array}$$

Aquí, la ausencia de constantes de velocidad de la forma k_{ji} a partir de cada término de

la sumatoria es representado por la notación ', esto es, $\sum_{j=1}^n k_{ji}$ es la suma de las

constantes de velocidad k_{ji} para todos los j desde 1 hasta n excepto $j = i$. La solución general a un sistema de EDO de primer orden como (A6.4) es:

$$\left. \begin{aligned} C_1 &= C_{10} + C_{11}e^{-\lambda_1 t} \dots + C_{1(m-1)}e^{-\lambda_{m-1}t} \dots + C_{1(n-1)}e^{-\lambda_{n-1}t} \\ C_2 &= C_{20} + C_{21}e^{-\lambda_1 t} \dots + C_{2(m-1)}e^{-\lambda_{m-1}t} \dots + C_{2(n-1)}e^{-\lambda_{n-1}t} \\ &\vdots \\ C_m &= C_{m0} + C_{m1}e^{-\lambda_1 t} \dots + C_{m(m-1)}e^{-\lambda_{m-1}t} \dots + C_{m(n-1)}e^{-\lambda_{n-1}t} \\ &\vdots \\ C_n &= C_{n0} + C_{n1}e^{-\lambda_1 t} \dots + C_{n(m-1)}e^{-\lambda_{m-1}t} \dots + C_{n(n-1)}e^{-\lambda_{n-1}t} \end{aligned} \right\} \quad (\text{A6.5})$$

*SISTEMA COMPLEJO IRREVERSIBLE DE PRIMER ORDEN DE
PRATER, SILVESTRI & WEI*

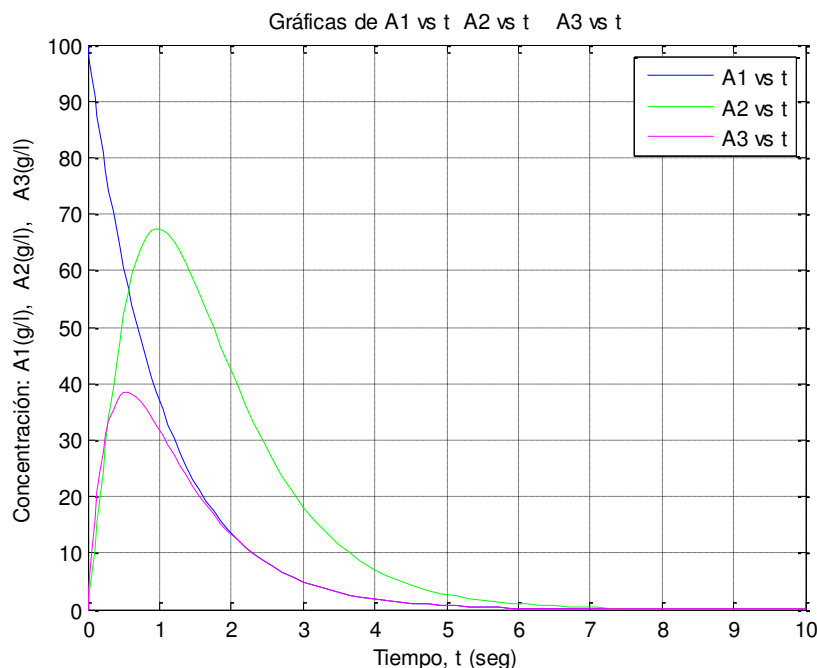
En el sistema (A6.5) del modelo (A6.1), se consideran las condiciones iniciales y se aplican al modelo irreversible triangular, con los siguientes valores:

Concentración: $C_1 = 100$, $C_2 = 0$, $C_3 = 0$.

Constantes cinéticas de velocidad: $k_1 = 1$; $k_2 = 2$; $k_3 = 3$.

Tiempos de reacción: $t_0 = 0$; $t_f = 10$ (en segundos)

Con estos datos se pueden obtener los perfiles siguientes:



Ref.: Gráfica propia del autor

Figura A6.1. Perfiles concentración vs tiempo para sistemas complejos

Eligiendo un modelo cuadrangular, se observó que los perfiles de concentración vs tiempo varían de acuerdo a las condiciones iniciales o de frontera, dependiendo esencialmente del sistema reaccionante que se pueda requerir, quedando siempre abierta la posibilidad de incorporar datos experimentales. Ello hace posible simplificar los sistemas reversible – irreversible, y simular según los valores de los coeficientes de velocidad específica: $k_1 = 3$; $k_2 = 1$; $k_3 = 20$; $k_4 = 15$; $k_5 = 2$; $k_6 = 4$; $k_7 = 25$; $k_8 = 50$. Para una C_a (1) puro, $A_o = 1$

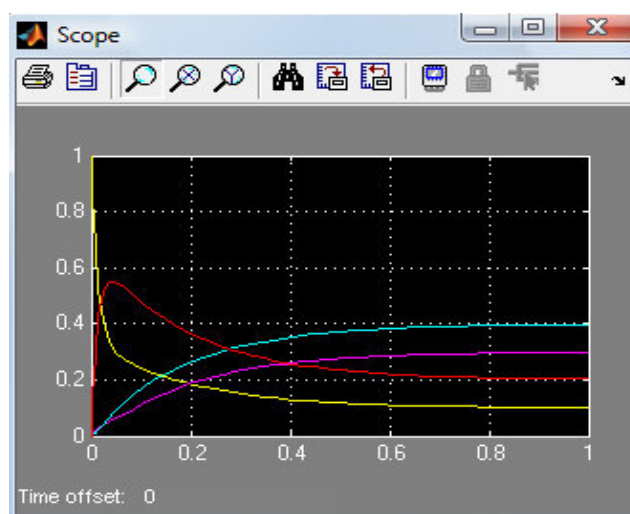


Figura A6. 2: Perfiles de concentración – equilibrio

ANEXO 7

MODELO DE HIMMELBLAU *et al.*

Himmelblau, Jones y Bischoff, tomaron la base del sistema (3.75) para C_j y lo integraron directamente:

$$dC_j/dt = \sum_{p=1}^M k_p r_{jp}(C) \quad j = 1, 2, \dots, N \quad (A7.1)$$

Lo cual lleva a:

$$\underbrace{C_j(t_i) - C_j(t_0)}_{\text{Directamente medido}} = \sum_{p=1}^M k_p \underbrace{\int_{t_0}^{t_i} r_{jp}[C(t)] dt}_{\text{integrales de datos medidos}} \quad (A7.2)$$

La ecuación anterior puede ser abreviada como:

$$i. \quad C_j(t_i) - C_j(t_0) = \sum_{p=1}^M k_p X_{jp} \quad (A7.3)$$

Con mínimos cuadrados se puede reducir la siguiente relación:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N [w_{ij}(Y_{ij} - \hat{Y}_{ij})]^2 \quad (A7.4)$$

Donde:

n = número de puntos de los datos.

$Y_{ij} = C_j(t_i) - C_j(t_0)$, valor experimental de la variable dependiente.

$$ii. \quad \hat{Y}_{ij} = \sum_{p=1}^N k_p X_{jp} \text{ , valor calculado de la variable dependiente.}$$

w_{ij} = Una función medida deseada para las desviaciones.

ANEXO 8

MODELO DE REACCIONES COMPLEJAS DE PRIMER ORDEN CON PASOS IRREVERSIBLES (PRATER, SILVESTRI & WEI)

El sistema de Prater, Silvestri & Wei se puede descomponer en subsistemas reversibles, y adecuarle a la forma que facilita su tratamiento, siendo α es el vector columna dando la composición:

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \\ \alpha^3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1^1 \\ a_1^2 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} a_1^2 \\ a_2^2 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} a_1^3 \\ a_2^3 \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (\text{A8.1})$$

$$k = \begin{bmatrix} [(k_{21}^{11} + k_{11}^{21} + k_{21}^{21}) & -k_{12}^{11}] & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ [(k_{12}^{11} + k_{12}^{21} + k_{22}^{21}) & -k_{12}^{21}] & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} -k_{11}^{21} & -k_{12}^{21} \\ -k_{21}^{21} & -k_{22}^{21} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} (k_{21}^{32} + k_{11}^{32} + k_{21}^{22}) & -k_{12}^{22} \\ -k_{21}^{22} & k_{12}^{22} \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -k_{11}^{32} & 0 \\ -k_{21}^{32} & 0 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} k_{21}^{33} & -k_{12}^{33} \\ -k_{21}^{33} & k_{12}^{33} \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (\text{A8.2})$$

Esta matriz puede ser expresada en términos de submatrices indicadas para los corchetes interiores, y ser resuelta mediante cálculo matricial:

$$K = \begin{bmatrix} K^{11} & 0 & 0 \\ K^{21} & K^{22} & 0 \\ 0 & K^{32} & K^{33} \end{bmatrix} \quad (\text{A8.3})$$

Ninguna secuencia deberá ocurrir en sistemas conteniendo pasos irreversibles, pues son solamente aproximaciones de pasos reversibles correspondientes con grandes cambios de energía libre. Y sucesivamente para llegar a la aproximación de los

resultados de los subsistemas conectados por pasos irreversibles. Y de acuerdo al principio de balanceo detallado el producto de las constantes de velocidad en una dirección alrededor de un bucle cerrado debe ser igual al producto de las constantes de velocidad en la otra dirección del mismo sistema.

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dC_1^1}{dt} &= -(k_{11}^{21} + k_{21}^{21} + k_{21}^{11})C_1^1 + k_{12}^{11}C_2^1 \\
 \frac{dC_2^1}{dt} &= -(k_{12}^{11} + k_{12}^{21} + k_{22}^{21})C_2^1 + k_{21}^{11}C_1^1 \\
 \frac{dC_1^2}{dt} &= -(k_{21}^{22} + k_{21}^{22} + k_{11}^{32})C_1^2 + k_{11}^{21}C_1^1 + k_{12}^{22}C_2^1 + k_{12}^{22}C_2^2 \\
 \frac{dC_2^2}{dt} &= k_{22}^{21}C_2^1 + k_{21}^{21}C_1^1 + k_{21}^{22}C_1^2 - k_{12}^{22}C_2^2 \\
 \frac{dC_1^3}{dt} &= k_{11}^{32}C_1^2 + k_{21}^{33}C_2^3 - k_{12}^{33}C_1^3 \\
 \frac{dC_2^3}{dt} &= -k_{21}^{33}C_2^3 + k_{21}^{32}C_1^2 + k_{12}^{33}C_1^3
 \end{aligned} \right\} \quad (A8.4)$$

ANEXO 9

FOTOSÍNTESIS

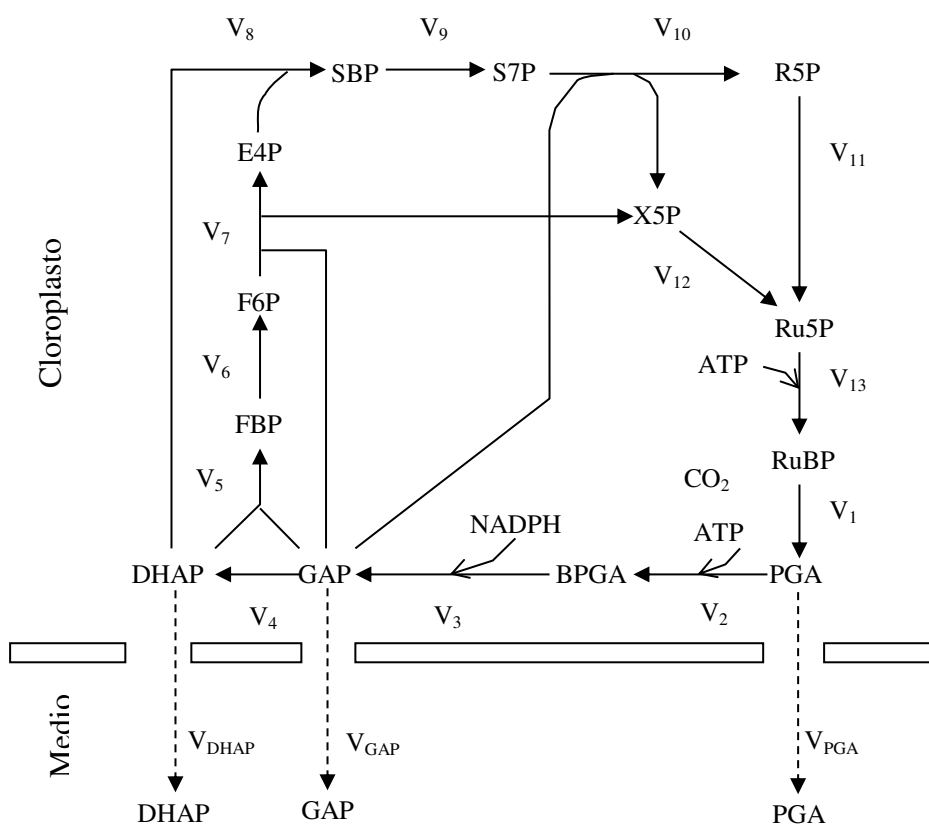


Figura A9.1 Ciclo de fotosíntesis de Calvin y los pasos de exportar de fotosintasa de Pettersson & Ryde-Pettersson (1988)

ANEXO 10

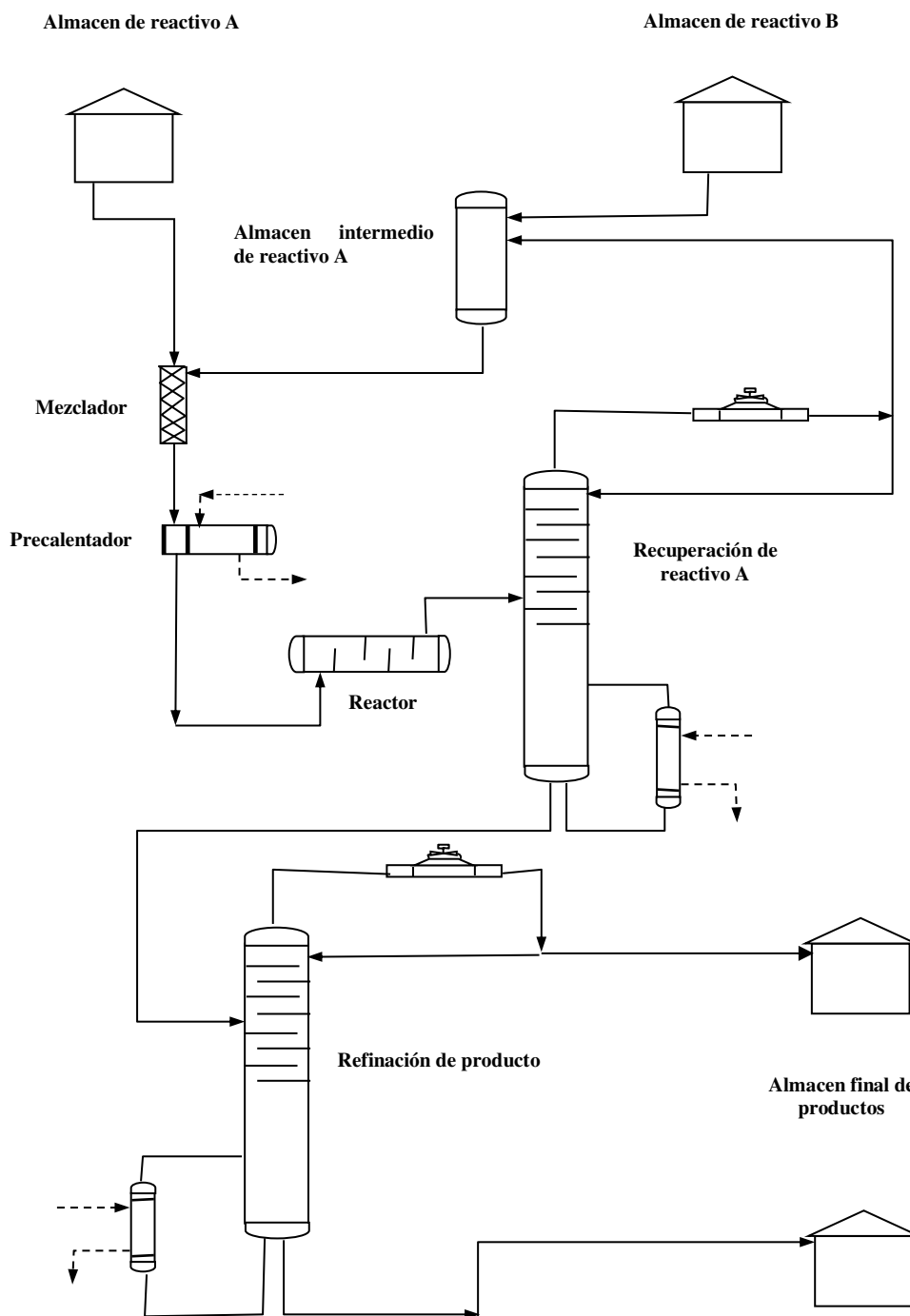


Figura A10.1: Diagrama simplificado del proceso de producción de amoníaco
 (Ref.: AIChE journal, Jan, 1995, Vol 41 N° 1, pp. 152)

ANEXO 11

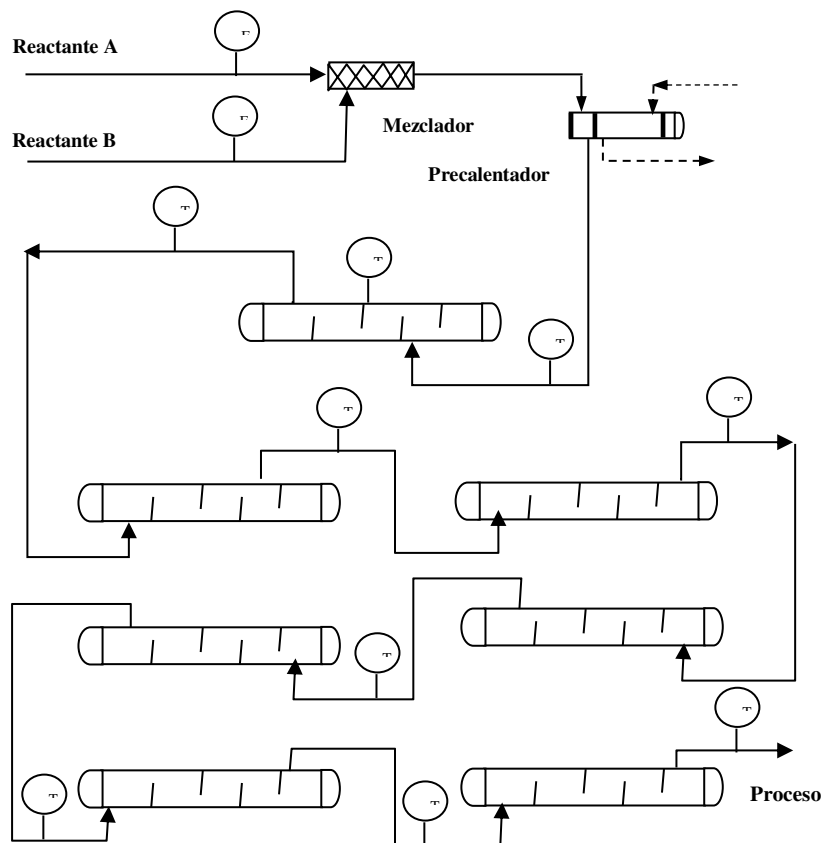


Figura A11.1: Reactores en serie del proceso de producción de amoníaco

(Ref.: AIChE journal, Jan, 1995, Vol 41 N° 1, pp. 152)

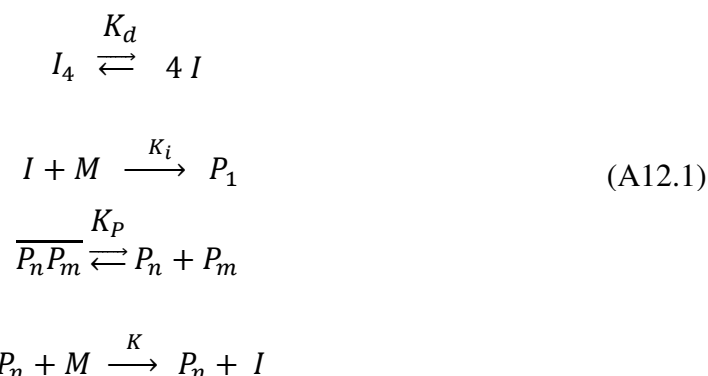
ANEXO 12

POLIMERIZACION

Las reacciones de polimerización dan origen a sustancias de elevado peso molecular, y en los reactores de polimerización pueden reunirse las características de reacciones altamente exotérmicas, condiciones de operación promedio y distribución de tamaños moleculares.

En reacciones de adición, el calor desprendido de la reacción es alto, por lo que es de suma importancia el control de la temperatura que determina el peso molecular y la distribución de tamaños moleculares; o bien, puede inducir degradación del producto o impedir la polimerización, (“ceiling temperature”). La idea que se ha industrializado es la formación de un producto final con propiedades fisicoquímicas promedio, y radica en el manejo de la viscosidad, que afecta los coeficientes de transferencia de masa y calor, tanto como potencia en el agitador, y en menor rango, la densidad y capacidad calorífica.

En el caso particular de la polimerización de estireno iniciada con sec-butilo de litio, el esquema de reacción es el siguiente:



El conjunto infinito de ecuaciones de balance se resuelve por el método de los momentos, y se compara los resultados de conversión de monómero, conversión de iniciador y evolución de los pesos moleculares promedio. Las EDO son:

Para la velocidad de iniciación, y considerando que $I \ll I_4$:

$$dR_I/dt = k_I \left(\frac{K_d}{6} \right)^{1/4} I_T^{1/4} M = k'_I I_T^{1/4} M \quad (\text{A12.2})$$

Donde I_T es la concentración total del iniciador (agregado y disgregado) y M es la concentración del monómero.

La velocidad de propagación, si la concentración de polímero libre es despreciable frente a la concentración del polímero que forma parte de los agregados, es:

$$dR_P/dt = k \left(\frac{K_P}{2} \right)^{1/2} P_T^{1/2} M = k'_P P_T^{1/2} M \quad (\text{A12.3})$$

Donde P_T es la concentración total del polímero.

Si la velocidad de iniciación es al menos igual a la velocidad de propagación, la distribución de pesos moleculares conforma una distribución de Poisson, $[f(k, \lambda) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!}]$. Cualquier desviación se deberá a fallas experimentales o a una iniciación lenta (Rivero & Herrera, 2008).

Estas dos ecuaciones describen aproximadamente la cinética de la polimerización del estireno y algunos dienos en solventes aromáticos como benceno. Johnson et al, (1999), sostienen que si el solvente es alifático (como el ciclohexano), el comportamiento de la reacción cambia: la reacción de iniciación tiene comportamiento autocatalítico, acelerándose a medida que consume iniciador (Bywater & Worsfold, 1967; Niu et al, 2004).

A objeto de explicar ese comportamiento, los autores en referencia elaboraron un modelo en el cual todas las especies orgánicas de litio, agregadas o no, pueden reaccionar con el monómero en reacciones de iniciación y propagación. Se resalta que se incluyeron los agregados cruzados iniciador-polímero. El equilibrio entre los agregados cruzados y las especies libres se pueden plantear como:



Las ecuaciones del balance de polímero total de cada tamaño se muestran a continuación:

$$dP_{1T}/dt = k_1 M [I + r_{iS} I_4 + r_{iC} \sum_{m=1}^{\infty} \overline{P_m I}] - kM [P_1 + r_S \sum_{m=1}^{\infty} (1 + \delta_{1,m}) \overline{P_1 P_m} + r_C \overline{P_1 I}]$$

$$dP_{nT}/dt = k M \{ [P_{n-1} - P_n] + r_S [\sum_{m=1}^{\infty} (1 + \delta_{n-1,m}) \overline{P_{n-1} P_m} - \sum_{m=1}^{\infty} (1 + \delta_{n,m}) \overline{P_n P_m}] + r_C [\overline{P_{n-1} I} - \overline{P_n I}] \} \quad (A12.5)$$

Donde P_{nT} es la concentración total del polímero de tamaño n ; t es el tiempo; r_{iS} es la razón entre las constantes k_{iS}/k_i , k_{iS} es la constante de iniciación de agregados de iniciador; r_{iC} es la relación k_{iC}/k_i , k_{iC} es la constante de iniciación de los agregados cruzados; r_S es la relación k_S/k , k_S es la constante de propagación de los agregados de polímero, r_C es la relación k_C/k , k_C es la constante de propagación de los agregados cruzados y $\delta_{n,m} = 1$ si $n = m$ de otra manera es cero.

En este conjunto de EDO, que corresponde al sistema (A12.5), está descrito el modelo del reactor, el cual representa el balance de materiales y de calor dentro del reactor, t es el tiempo, C las concentraciones, T las temperaturas, C_p capacidades caloríficas, q la velocidad del flujo volumétrico, Q_C es el calor perdido, V los volúmenes, ρ las densidades, A_r la superficie de intercambio de calor y U el coeficiente de transferencia de calor. Los índices $(*)_A$ y $(*)_B$ corresponden a los componentes A y B, $(*)_r$ denota la mezcla de reactantes, $(*)_C$ líquido de enfriamiento y $(*)_0$ son los valores de alimentación (entrada).

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= \frac{q_r}{V_r} (C_{A0} - C_A) - k_1 C_A - k_3 C_A^2 \\ \frac{dC_B}{dt} &= -\frac{q_r}{V_r} C_B + k_1 C_A - k_2 C_B \\ \frac{dT_r}{dr} &= \frac{q_r}{V_r} (T_{r0} - T_r) - \frac{h_r}{\rho_r C_{pr}} + \frac{A_r U}{V_r \rho_r C_{pr}} (T_C - T_r) \\ \frac{dT_C}{dt} &= \frac{1}{m_C C_{pc}} (Q_C + A_r U (T_r - T_C)) \\ \text{donde } C_A &\geq 0, C_B \geq 0 \end{aligned} \quad (A12.6)$$

Este modelo es de la clase de sistemas no lineales de parámetros englobados. La no linealidad está en las velocidades de reacción (k_j) las cuales son descritas por la ley de Arrhenius:

$$k_j(T_r) = k_{0j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT_r}\right), \text{ para } j = 1, 2, 3 \quad (\text{A12.7})$$

Donde k_0 representa los factores pre exponenciales y E la energía de activación. El calor de reacción (h_r) en la ecuación es expresado como:

$$h_r = h_1 \times k_1 \times C_A + h_2 \times k_2 \times C_B + h_3 \times k_3 \times C_A^2 \quad (\text{A12.8})$$

Donde h_i , entalpías de reacción. Parámetros del reactor en la tabla.

Sobre una base libre del tiempo, la velocidad de formación de B ($b=B/A_0$) para la desaparición de A ($f=A/A_0$) es:

$$\frac{db}{df} = \frac{K_2 b}{f(1+K_1f)} - \frac{1}{1+K_1f} \quad (\text{A12.9})$$

Que puede ser resuelta analíticamente:

$$b = \exp\left(K_2 \ln \frac{f}{1+K_1f}\right) \left[\int \frac{-\exp\left(-K_2 \ln \frac{f}{1+K_1f}\right)}{1+K_1f} df + \text{const} \right], \text{ ó.}$$

$$b = \left(\frac{f}{1+K_1f}\right)^{K_2} \left[\int \frac{-\left[\frac{f}{(1+K_1f)}\right]^{-K_2}}{1+K_1f} df + \text{const} \right] \quad (\text{A12.10})$$

La solución puede darse sobre valores específicos de K_2 , para 1/16, 1/8, 1/2, 1, 2. van de Vusse presentó la solución de (A12.9) para un rango de valores de K_2 , donde $B_0 = 0$ (concentración inicial) para PFR.

El control de operación de los procesos de polimerización es aún más exigente al considerar el marcado efecto que la composición del alimento puede tener sobre el promedio y distribución de tamaños moleculares del producto final: la concentración del iniciador en las reacciones en cadena, la relación estequiométrica de grupos funcionales en las reacciones por etapas, la presencia de impurezas que pueden actuar como agentes de transferencia de cadena o terminadores de cadena, etc. Solo una proporción muy pequeña de estas alteraciones tiene un efecto muy importante en el tamaño molecular.

Pese a las dificultades, se producen mundialmente más de 140 millones de toneladas de polímeros en masa, solución, suspensión, emulsión, inyección y reacción en molde, estado sólido, plasma, etc., utilizando reactores que pueden reducirse a los tres tipos descritos o sus combinaciones.

Las EDO son para la velocidad de iniciación, y la velocidad de propagación. Estas dos ecuaciones describen aproximadamente la cinética de la polimerización del estireno y algunos dienos en solventes aromáticos como benceno. Modelo en el cual todas las especies orgánicas de litio, agregadas o no, pueden reaccionar con el monómero en reacciones de iniciación y propagación con inclusión de los agregados cruzados iniciador – polímero. El equilibrio entre los agregados cruzados y las especies libres se ha planteado en la ecuación (A12.4), igualmente, las ecuaciones del balance de polímero total de cada tamaño se mostraron en las ecuaciones (A12.5).

El sistema generalizado para un infinito número de ecuaciones de balance ha sido resuelto por el método de los momentos por Maner et al (1996), quienes tomaron condiciones ad hoc para lograr su propósito.

ECUACIONES DEL MODELO DE POLIMERIZACIÓN

El modelo de Maner et al es el siguiente:

$$\begin{aligned}\frac{dC_i}{dt} &= \frac{Q_i C_i^0 - Q_t C_i}{V} - k_d C_i \\ \frac{dC_m}{dt} &= \frac{Q_m C_m^0 - Q_t C_m}{V} - k_d C_m P \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{Q_t (T^0 - T)}{V} + \frac{(-\Delta H_r)}{\rho C_p} k_p C_m P - \frac{hA}{\rho C_p V} (T - T_c) \\ \frac{dT_c}{dt} &= \frac{Q_c (T_c^0 - T_c)}{V_c} + \frac{hA}{\rho_c C_{pc} V_c} (T - T_c) \\ \frac{dD_0}{dt} &= .5 k_t P^2 - \frac{Q_t D_0}{V} \\ \frac{dD_1}{dt} &= M_m k_p C_m P - \frac{Q_t D_1}{V}\end{aligned}$$

Donde, $M_w = \frac{D_1}{D_0}$

$$P = \sqrt{\frac{2fk_d C_i}{k_t}}$$

$$k_i = A_i e^{-E_i/T}, \quad i = d, p, t$$

$$Q_t = Q_i + Q_s + Q_m$$

Los parámetros de operación del proceso se muestran en la siguiente tabla:

Tabla A12.1: *Parámetros de operación*

Parámetro	Valor	Unidades
Q_i	0.03	l/s
Q_s	0.1275	l/s
Q_m	0.105	l/s
Q_c	0.131	l/s
V	3000	L
V_c	3312.4	L
C_i^o	.5888	mol/l
C_m^o	8.6981	mol/l
T^o	330	°K
T_c^o	295	°K
M_m	104.14	g/mol

en la siguiente tabla se muestra uno de los estados estacionarios en los que puede operar el reactor de polimerización para los parámetros mostrados; el estado estacionario corresponde al punto de operación de baja conversión:

Tabla A12.2: *Parámetros al estado estacionario*

Parámetro	Valor	Unidades
C_i	6.6832×10^{-2}	mol/l
C_m	3.3245	mol/l
T	323.56	°K
T_c	305.17	°K
D_o	2.7547×10^{-4}	mol/l
D_l	16.11	g/l

En la siguiente tabla se muestran las variables de entrada y de salida que se deben emplear para realizar la linealización del modelo dinámico del reactor de polimerización descrito antes.

Tabla A12.3: *Variables para linealización*

Entradas	Salidas
Q_i	C_i
Q_c	C_m
Q_s	T
Q_m	T_c
T^o	D_o
T_c^o	D_l
$PM = [(D_l)/(D_o)]$	

Con los siguientes parámetros cinéticos y termodinámicos del modelo. Los resultados de la simulación son:

Para $\text{flag} = 0$

$\text{sys} = [6 \quad 0 \quad 6 \quad 6 \quad 0 \quad 0];$

$x_0 = [6.6832 \text{ e} - 02; 3.3245; 323.56; 305.17; 2.7547 \text{ e} - 04; 16.11];$

Esto indica que sys es un vector que se emplea para informar acerca del número de estados, de salidas y entradas al sistema.

Las únicas posiciones relevantes para el vector sys son:

$\text{sys}(1)$ = que proporciona el número de estados.

$\text{sys}(2)$ = que da el número de variables de salida.

$\text{sys}(3)$ = que da el número de entradas.

$x(0)$ es el vector a condiciones iniciales para cálculo del estado estacionario.

Para $\text{flag} = 1$

Se evalúa la conducta dinámica del sistema, y el vector sys contiene los lados derechos de las ecuaciones diferenciales del modelo del reactor de polimerización.

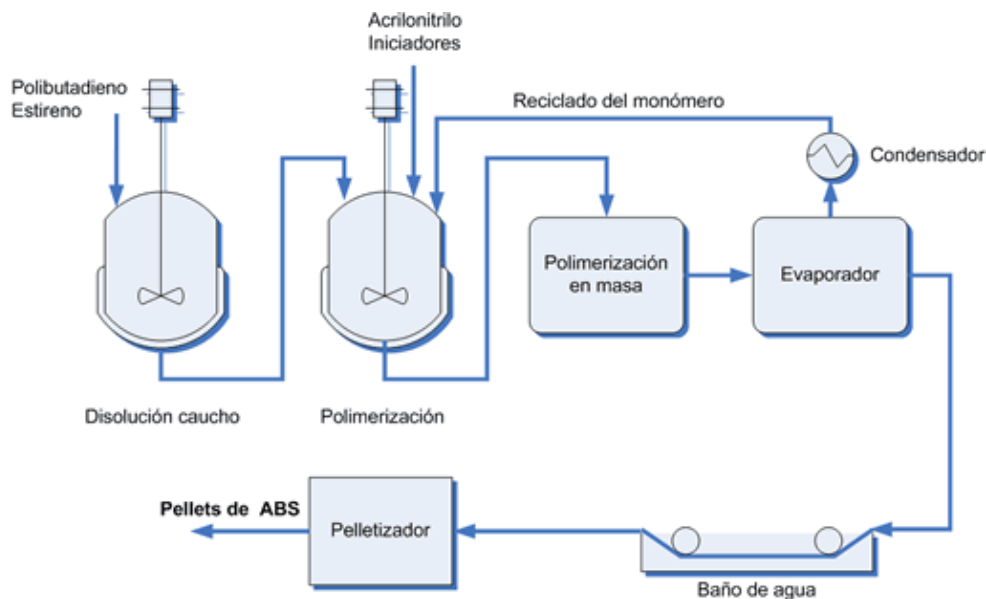
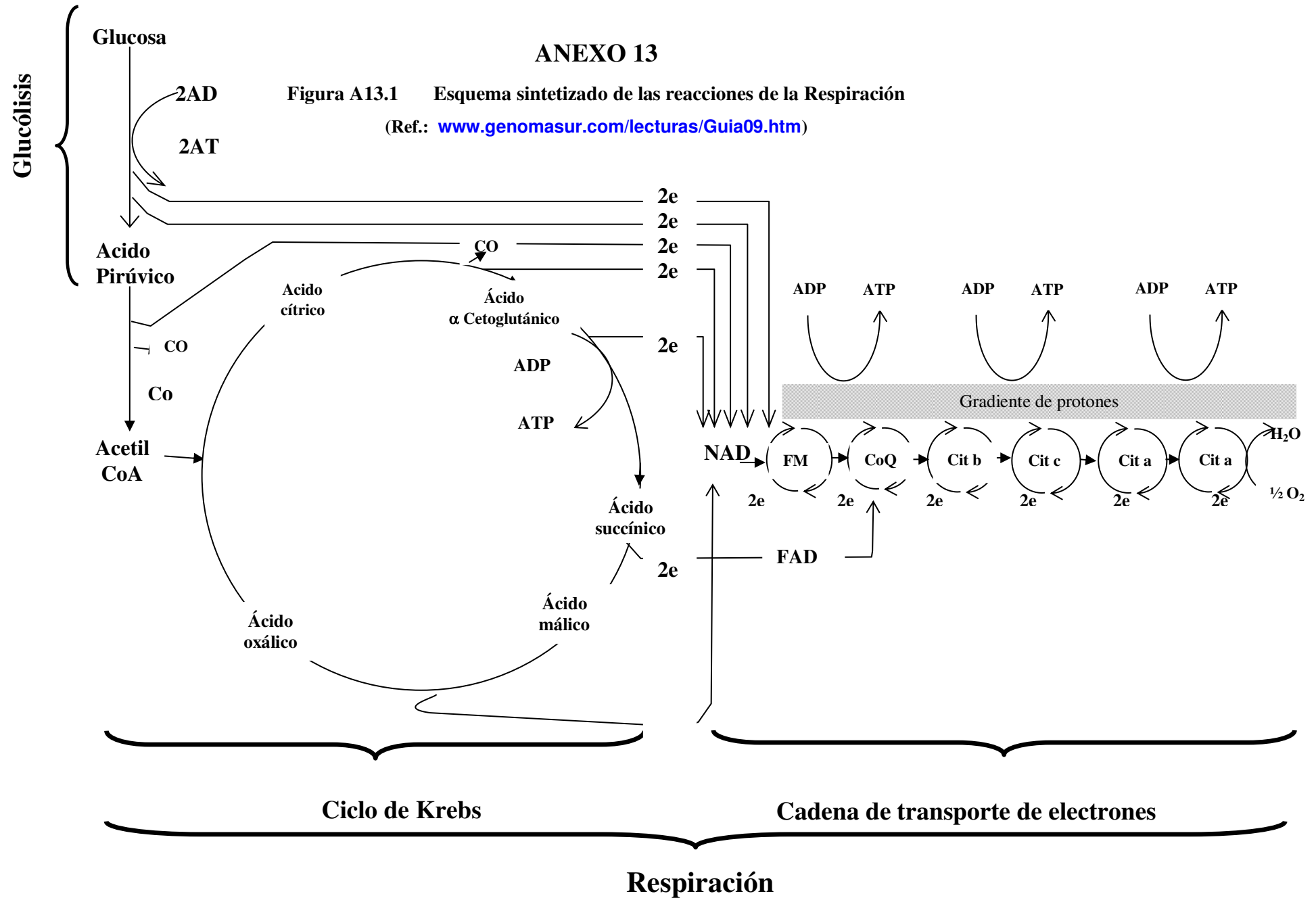


Figura A12.1: Esquema general de la polimerización del ABS

Ref.: <https://www.google.com.pe/>



ANEXO 14

COMPARACIÓN DEL MÉTODO ANALÍTICO CON EL MÉTODO TENSORIAL

REACCIONES CONSECUTIVAS: El sistema de reacciones consecutivas viene dado por el siguiente esquema:



Y su sistema de ecuaciones diferenciales que representan las velocidades de reacción es el siguiente:

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \\ r_R &= \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \\ r_S &= \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \end{aligned} \quad (14-2)$$

La solución clásica de este problema es la siguiente: Para A, se integra y se obtiene, mediante separación de variables:

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k_1 \int_{t_0}^t dt \Rightarrow C_A = C_{A_0} \exp(-k_1(t - t_0)) \quad (14-3)$$

Para R, se utiliza factor integrante para resolver la ecuación:

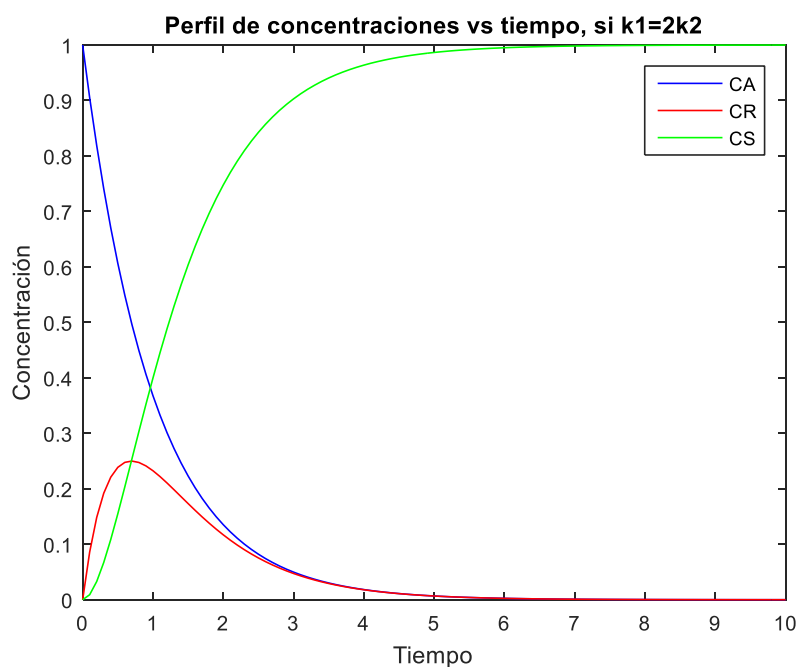
$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_A \Rightarrow C_R = C_{A_0} \times \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) \times (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (14-4)$$

Y, para S, la concentración se determina por la estequiometría de la reacción:

$$C_A + C_R + C_S = C_{A_0} \Rightarrow C_S = C_{A_0} - C_A - C_R \quad (14-6)$$

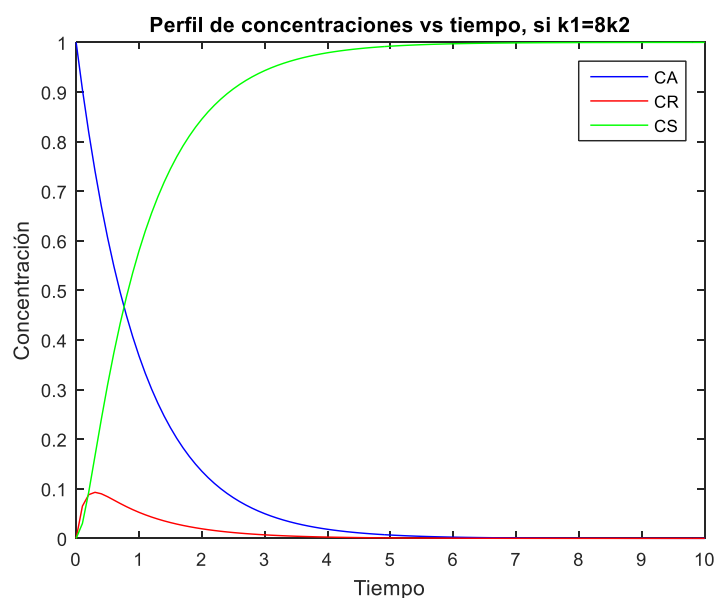
$$C_S = C_{A_0} \times \left(1 + \frac{1}{k_2 - k_1} (-k_2 e^{-k_1 t} + k_1 e^{-k_2 t}) \right) \quad (14-5)$$

De modo que al graficar, se tienen los siguientes perfiles:

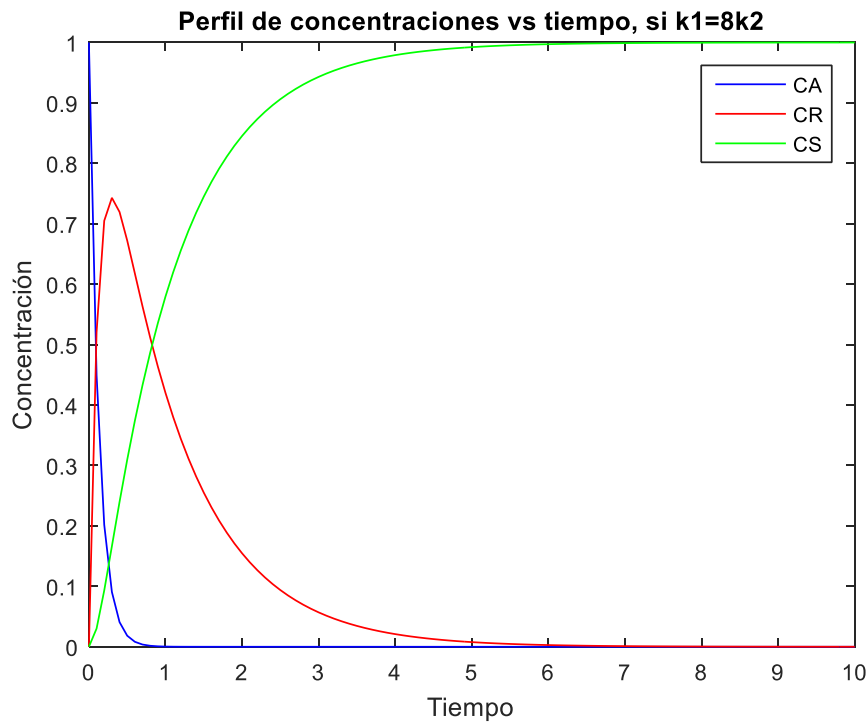


Estos perfiles pueden variar si se varían los coeficientes cinéticos, dando como consecuencia situaciones límite, donde puede decidirse si es la segunda etapa o es la tercera la determinante de la velocidad, solamente con establecer la relación de los coeficientes referidos. Por decir, dos situaciones límite se dan:

1. Si se acondiciona el sistema para que la producción de R sea la etapa determinante de la velocidad de reacción, donde no hay acumulación de R, y tan pronto se produce, se consume para dar S. Esto es posible si $k_2 \gg k_1$.



2. Si $k_2 \ll k_1$, la producción de S es la etapa determinante de la velocidad, Hay acumulación de R.



Utilizando el cálculo tensorial:

1. Se construye la matriz triangular para las reacciones del sistema

$$k_{ij} = \begin{bmatrix} -(k_1) & 0 & 0 \\ k_1 & -(k_2) & 0 \\ 0 & -(k_2) & 0 \end{bmatrix}; \quad C_i = \begin{bmatrix} C_A \\ C_R \\ C_S \end{bmatrix}; \quad C'_i = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_R}{dt} \\ \frac{dC_S}{dt} \end{bmatrix} \quad (07)$$

$$k_{ij} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 1 & -8 & 0 \\ 0 & -8 & 0 \end{bmatrix}; \quad C_i = \begin{bmatrix} C_A \\ C_R \\ C_S \end{bmatrix}; \quad C'_i = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_R}{dt} \\ \frac{dC_S}{dt} \end{bmatrix} \quad (08)$$

Los eigenvalores son:

$$\lambda_1 = 0; \quad \lambda_2 = -8; \quad \lambda_3 = -1;$$

Reordenando las ecuaciones, se obtienen la matriz modal conteniendo los eigenvectores:

$$M = \begin{matrix} & X_{\lambda_1} & X_{\lambda_2} & X_{\lambda_3} \\ \begin{pmatrix} 1.0000 & 1.0000 & 1.0000 \\ 0.0000 & 1.0000 & 0.1251 \\ 0.0000 & 0.0000 & 0.8790 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

Y las invariantes tensoriales serán:

$$I_1(k_{ij}) = \text{tr}(k_{ij}) = -9;$$

$$I_2(k_{ij}) = (1/3!)*(\text{tr}(k_{ij}))^3 = -121.5$$

$$I_3(k_{ij}) = \det(k_{ij}) = 0$$

2. De igual modo se procede con Wei & Prater según data de Haag & Pines

Sistema de reacciones correspondiente a Wei & Prater:



Sistema de ecuaciones diferenciales:

$$\begin{aligned} r_{C_A} &= \frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_{-3})C_A + k_{-1}C_Q + k_3C_S \\ r_{C_Q} &= \frac{dC_Q}{dt} = k_1C_A - (k_{-1} + k_2)C_Q + k_{-2}C_S \\ r_{C_S} &= \frac{dC_S}{dt} = k_{-3}C_A + k_2C_Q - (k_{-2} + k_3)C_S \end{aligned} \quad (02)$$

Forma general del sistema de EDO:

$$\frac{dC}{dt} = KC \quad (03)$$

Dónde:

$$C = \begin{bmatrix} C_A \\ C_Q \\ C_S \end{bmatrix} \quad (04)$$

$$K = \begin{bmatrix} -(k_1 + k_{-3}) & k_{-1} & k_3 \\ k_1 & -(k_{-1} + k_2) & k_{-2} \\ k_{-3} & k_2 & -(k_{-2} + k_3) \end{bmatrix} \quad (05)$$

El sistema está en equilibrio cuando no se efectúa ningún cambio químico neto, es decir

$$\frac{dC_{eq}}{dt} = 0 \quad (06)$$

Por lo que:

$$\begin{aligned} -(k_1 + k_{-1})C_{A_{eq}} + k_{-1}C_{Q_{eq}} + k_3C_{S_{eq}} &= 0 \quad (1) \\ k_1C_{A_{eq}} - (k_{-1} + k_2)C_{Q_{eq}} + k_{-2}C_{S_{eq}} &= 0 \quad (2) \\ k_{-3}C_{A_{eq}} + k_2C_{Q_{eq}} - (k_{-2} + k_3)C_{S_{eq}} &= 0 \quad (3) \end{aligned} \quad (07)$$

Sumando las ecuaciones (2) y (3) para eliminar $C_{Q_{eq}}$ se tiene:

$$\frac{C_{A_{eq}}}{C_{S_{eq}}} = \frac{k_{-1}k_3 + k_3k_2 + k_{-1}k_{-2}}{k_{-1}k_{-3} + k_{-3}k_2 + k_1k_2} \quad (08)$$

Operando de igual modo las ecuaciones (2) y (3), resulta:

$$\frac{C_{Q_{eq}}}{C_{S_{eq}}} = \frac{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_1 + k_1k_3}{k_{-1}k_3 + k_3k_2 + k_{-1}k_{-2}} \quad (09)$$

Dividiendo la ecuación (09) entre (08),

$$\frac{C_{Q_{eq}}}{C_{A_{eq}}} = \frac{k_{-2}k_{-3} + k_{-2}k_1 + k_1k_3}{k_{-1}k_3 + k_3k_2 + k_{-1}k_{-2}} \quad (10)$$

De donde:

$$\frac{C_{Q_{eq}}}{C_{A_{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_I \quad (11)$$

$$\frac{C_{S_{eq}}}{C_{Q_{eq}}} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K_{II}$$

$$\frac{C_{Q_{eq}}}{C_{A_{eq}}} = \frac{k_3}{k_{-3}} = K_{III} \quad (12)$$

Esta ecuación representa el equilibrio de las especies Q y A, es decir, que para cualquier etapa elemental dada y su inversa, transcurre en el equilibrio a la misma velocidad. Es el principio de la reversibilidad microscópica, que indica que en el estado estacionario no se efectúa ningún cambio químico neto.

La aproximación al estado estacionario:

$$\frac{dC_{A_{eq}}}{dt} + \frac{dC_{Q_{eq}}}{dt} + \frac{dC_{S_{eq}}}{dt} = 0 \quad (13)$$

Por lo que:

$$C_{A_{eq}} + C_{Q_{eq}} + C_{S_{eq}} = C_0 \quad (14)$$

Donde C_0 es una constante, y haciendo las manipulaciones correspondientes se tiene:

$$C_{S_{eq}} = \frac{C_0}{1 + K_I + K_{II} + K_{III}} \quad (15)$$

$$C_{Q_{eq}} = \frac{C_0}{1 + K_I + K_{II} + K_{III}} \quad (16)$$

$$C_{S_{eq}} = \frac{C_0}{1 + K_I + K_{II} + K_{III}} \quad (17)$$

La ecuación (3) se resuelve por el método de Euler

Haag & Pines aportaron la siguiente data experimental, correspondientes a los k_{ij} :

Set	K_1	K_{-1}	K_2	K_{-2}	K_3	K_{-3}
I	4.6230	10.344	3.7240	1.0000	5.6160	3.3710
II	6.4800	14.500	3.7240	1.0000	8.3300	5.0000
III	3.2500	7.3400	3.7240	1.0000	3.7300	2.2400

$cA_0 = 1 \text{ mol/vol}$

C.I. $x_0 = [cA_0; 0; 0]$, fracción molar

$t = 2$, unidades de tiempo

En la matriz se pueden reemplazar los valores de los k_{ij} y se obtiene los siguientes resultados:

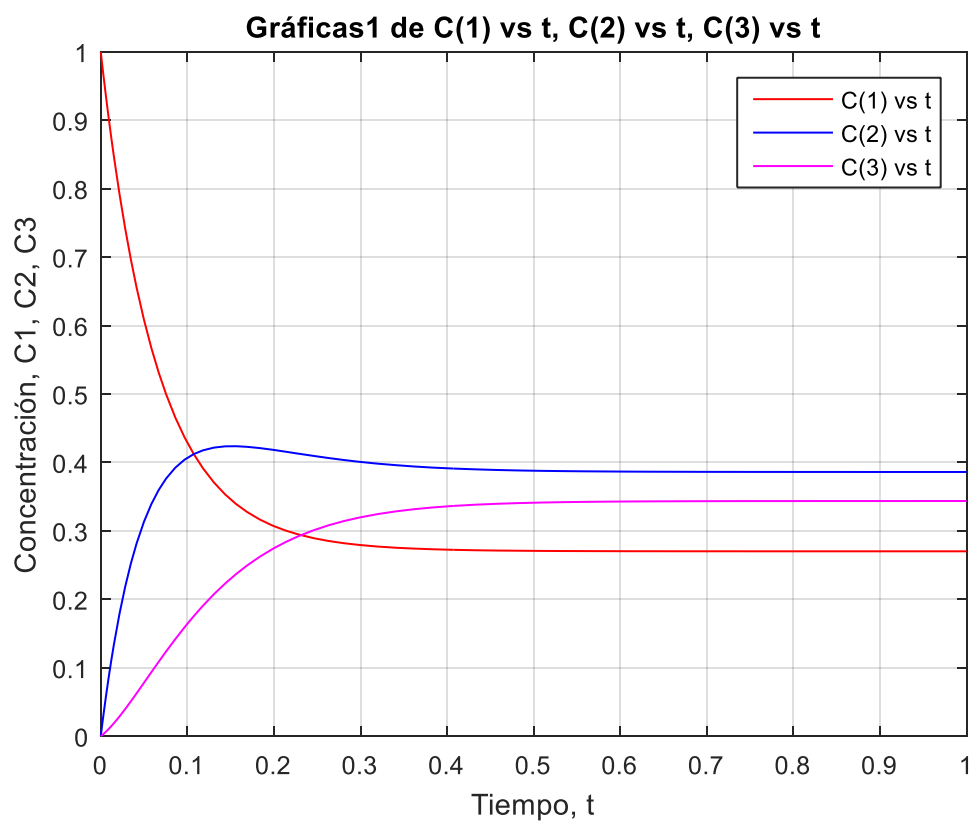
Para el set I de los datos de Haag & Pines:

$$A_1 = \begin{bmatrix} -(4.623 + 3.371) & 10.344 & 5.616 \\ 4.623 & -(10.344 + 3.724) & 1.000 \\ 3.371 & 3.724 & -(1.000 + 5.616) \end{bmatrix}$$

$$X = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_A}{dt} \end{bmatrix} \quad K = \begin{bmatrix} 1.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$$

Resolviendo, se obtienen los siguientes resultados para X:

$$\begin{aligned} 1.0e+14 * \\ X_1 &= 7.7816 \\ X_2 &= 2.9573 \\ X_3 &= 5.6295 \end{aligned}$$



De modo semejante, para los siguientes sets de datos de Haag & Pines:

$$A_2 = \begin{bmatrix} -(6.480 + 5.000) & 14.500 & 8.330 \\ 6.480 & -(14.500 + 3.724) & 1.000 \\ 5.000 & 3.724 & -(1.000 + 8.330) \end{bmatrix}$$

$$X = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_A}{dt} \end{bmatrix} \quad K = \begin{bmatrix} 1.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$$

Los resultados arrojan una matriz singular

$$X_1 = \text{Inf}$$

$$X_2 = \text{Inf}$$

$$X_3 = \text{Inf}$$

Y, finalmente, con el tercer set de datos de Haag & Pines, se obtiene:

$$A_3 = \begin{bmatrix} -(3.250 + 3.240) & 7.340 & 3.730 \\ 3.250 & -(7.340 + 3.724) & 1.000 \\ 3.240 & 3.724 & -(1.000 + 3.730) \end{bmatrix}$$

$$X = \begin{bmatrix} \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_A}{dt} \\ \frac{dC_A}{dt} \end{bmatrix} \quad K = \begin{bmatrix} 1.000 \\ 0.000 \\ 0.000 \end{bmatrix}$$

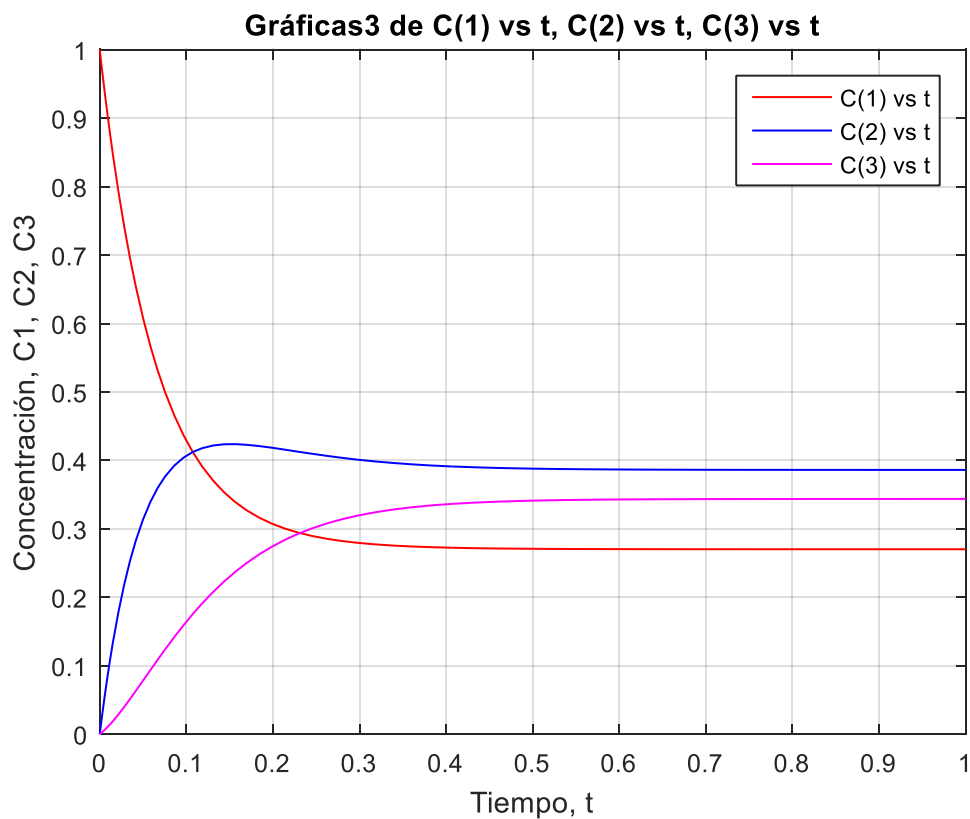
Y los resultados son:

$$1.0\text{e}+15 *$$

$$X_1 = -1.1414$$

$$X_2 = -0.4370$$

$$X_3 = -1.1259$$



Los perfiles Concentración Vs Tiempo son idénticos

Utilizando Análisis Tensorial

A partir de la matriz A1 se obtienen los eigenvalores:

$$\lambda_1 = -18.5415$$

$$\lambda_2 = 0.0000$$

$$\lambda_3 = -10.1365$$

$$\begin{matrix} -0.6917 & 0.7743 & -0.4689 \\ 0.7215 & 0.2943 & -0.3445 \\ -0.0298 & 0.5602 & 0.8133 \end{matrix}$$

La matriz modal conteniendo los eigenvectores es:

$$\begin{matrix} X_{\lambda_1} & X_{\lambda_2} & X_{\lambda_3} \\ 1.0000 & 1.0000 & 1.0000 \\ \mathbf{M=} & -1.0431 & 0.3801 & 0.7347 \\ & 0.0431 & 0.7235 & -1.7345 \end{matrix}$$

Y a partir de la ecuación característica de los eigenvalores se hallan las invariantes tensoriales del tensor de velocidad de reacción:

$$I_1 = -28.6780$$

$$I_2 = -3.9309e+03$$

$$I_3 = 1.1482e-13 \cong 0$$

La solución general de la ecuación (4.n) es:

$$C(t)_i = \sum \alpha_i e^{\lambda_i t} X_i \quad (4.n3)$$

O que se puede representar de la siguiente manera:

$$\begin{bmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \\ C_3(t) \end{bmatrix} = \alpha_1 e^{\lambda_1 t} \begin{bmatrix} X_{11} \\ X_{12} \\ X_{13} \end{bmatrix} + \alpha_2 e^{\lambda_2 t} \begin{bmatrix} X_{21} \\ X_{22} \\ X_{23} \end{bmatrix} + \alpha_3 e^{\lambda_3 t} \begin{bmatrix} X_{31} \\ X_{32} \\ X_{33} \end{bmatrix}$$

Las constantes α_i se determinan con las C.I. siguientes:

$$\forall t = 0; C_1(0) = 1.0; C_2(0) = C_3(0)$$

Y sus valores numéricos son:

$$\begin{bmatrix} 1.00 \\ 0.00 \\ 0.00 \end{bmatrix} = \alpha_1 \begin{bmatrix} 1.0000 \\ -1.0431 \\ 0.0431 \end{bmatrix} + \alpha_2 \begin{bmatrix} 1.0000 \\ 0.3801 \\ 0.7235 \end{bmatrix} + \alpha_3 \begin{bmatrix} 1.0000 \\ 0.7347 \\ -1.7345 \end{bmatrix}$$

La solución del sistema de ecuaciones lineales no homogéneas es:

$$\alpha_1 = 0.3184; \quad \alpha_2 = 0.4754; \quad \alpha_3 = 0.2062$$

Soluciones de la matriz convencional	Soluciones del cálculo tensorial
1.0e+14 *	
$X_1 = 7.7816$	0.3184
$X_2 = 2.9573$	0.4754
$X_3 = 5.6295$	0.2062

ANEXO 15

ANÁLISIS COMPARATIVO DE DATA REPORTADA VS SIMULADA

1. EL SISTEMA DE REACCIÓN REVERSIBLE DE TRES COMPONENTES, DE LA ISOMERIZACIÓN DE BUTENOS.

Un sistema de reacciones de primer orden entre **n** componentes es descrito por la siguiente ecuación de velocidad:

$$\frac{dC_i}{dt} = KC_i - X \wedge X^{-1}C_i \quad (1)$$

Y su solución:

$$C_i = e^{Kt} C_{i0} \quad (2)$$

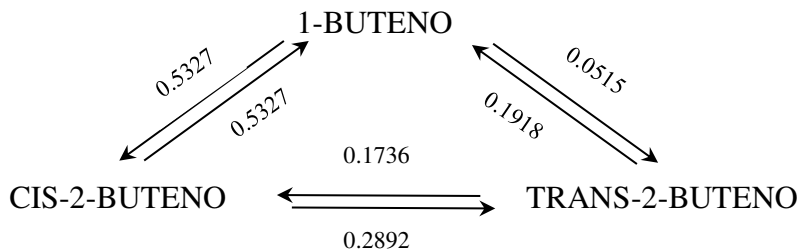
Las composiciones iniciales serán:

$$C(0) = \sum_{j=1}^n \alpha_j C_j(0) \quad (3)$$

Donde α_i ($i = 1, 2, \dots, n$) son constantes y no todos son cero.

$$\alpha = e^{Kt} \sum_{i=1}^n \alpha_i C_{A0} = \sum_{i=1}^n \alpha_i e^{Kt} C_i(0) = \sum_{i=1}^n \alpha_i C_i(t) \quad (4)$$

Lo cual muestra cualquier camino de reacción es una combinación lineal de **n** caminos de reacción con composiciones iniciales lineales independientes.



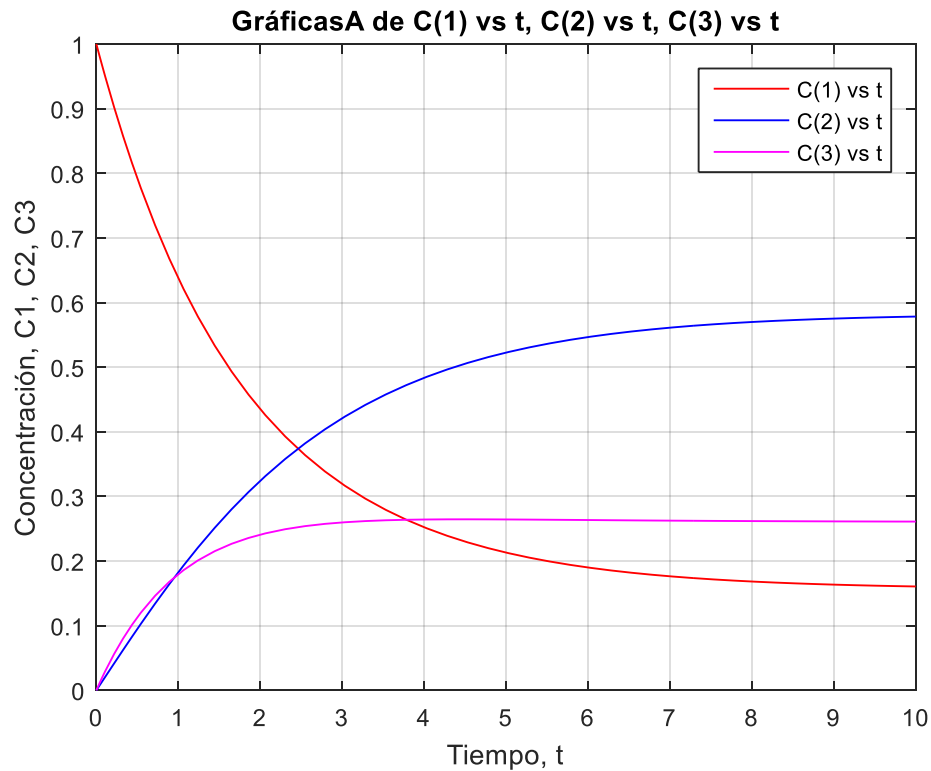
Para las concentraciones iniciales:

$$C_{i0} = (1, 0, 0)^T$$

La data de Lago & Haag, en la matriz de constantes y composición de equilibrio son:

$$K = \begin{pmatrix} -0.7245 & 0.2381 & 0.0515 \\ 0.5327 & -0.5273 & 0.1736 \\ 0.1918 & 0.2892 & -0.2251 \end{pmatrix} \quad (1)$$

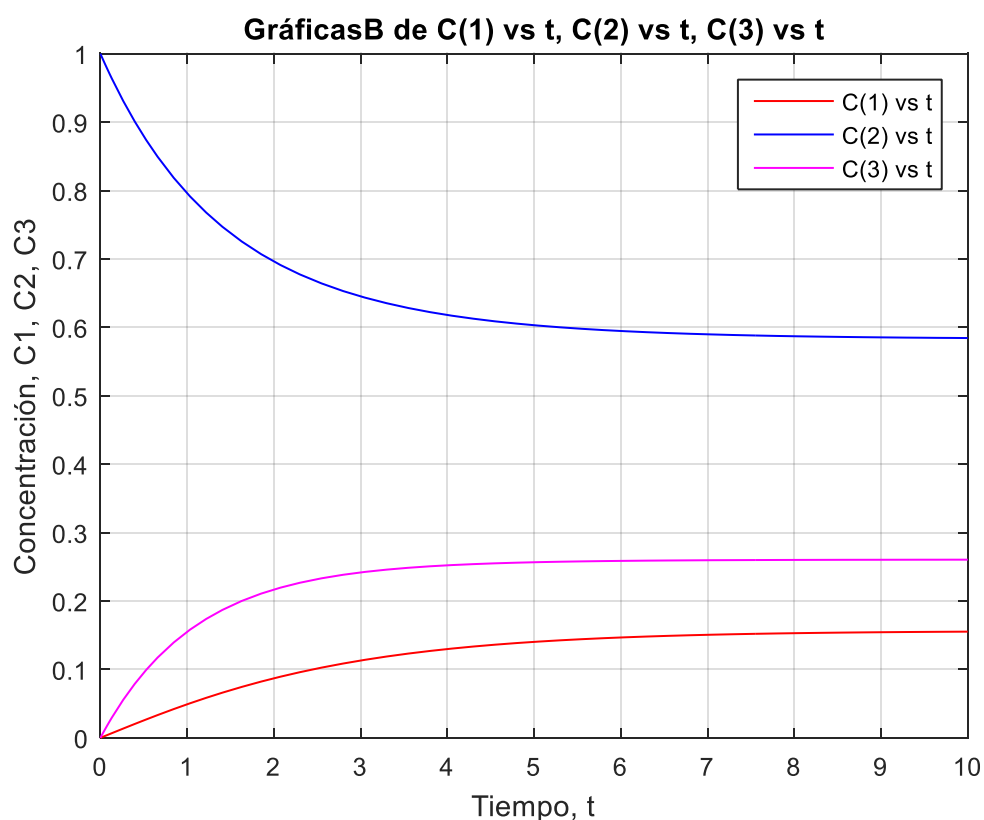
$$C_A^* = (0.1436 \quad 0.3213 \quad 0.5351)^T \quad (2)$$



Si se cambian las composiciones iniciales: $C_{i0} = (0, 1, 0)^T$

La lectura de estos resultados sería: Si se parte de una concentración inicial, el comportamiento del sistema tiende a una estabilidad en tiempos relativamente cortos, y si se parte de un sistema conteniendo una composición intermedia de un componente excepto el primero, la estabilidad se relativiza en función de tiempos mayores.

Se obtiene el siguiente perfil:



Comparando con el sistema con la data de Haag & Pines, se encuentra una concordancia y equivalencia proporcional.

Respecto al método de cálculo, Haag, Pines y Lago, utilizaron el método analítico, y nosotros hemos utilizado un método numérico, y para la graficación, simulación de E.D.O. con MatLab. Éste lenguaje nos ha permitido mover los valores de los coeficientes cinéticos de equilibrio, dando como resultado una posibilidad muy amplia para la búsqueda de estados de equilibrio óptimo. Este principio obedece al balanceo detallado, referido en el capítulo II.

Y, el teorema de Cayley & Hamilton se puede aplicar al análisis del sistema ecuacional, permitiendo el cálculo de los coeficientes matriciales, los que permiten llevar los sistemas reaccionantes a las aplicaciones tensoriales y determinar las invariantes que expresan estados fisicoquímicos de equilibrio químico.

ANEXO 16

TENSORES

Los tensores han sido clásicamente definidos como objetos cuyos componentes se transforman bajo cambios de coordenadas, llamadas transformaciones covariantes o contravariantes, lo que obliga al uso del dual de un espacio vectorial. Esta concepción ha concluido en una relación entre las componentes de la magnitud en uno y otro sistema de referencia, que fue asida por Einstein, quien planteó una simplificación denominado convenio de “sumación de Einstein”; y, modernamente se utiliza una operación tipo producto tensorial de espacios vectoriales. Las propiedades más saltantes de los tensores son de aplicación a cálculos con campos tensoriales o funciones algebraicas naturales o transformadas asociadas a escalares (tensores de orden y rango cero), vectores (tensores de orden y rango uno) y matrices o funciones cuadráticas (tensores de orden dos), de modo que puedan actuar independientemente de un sistema de coordenadas particular. La teoría del campo o espacio tensorial debe ser interpretada como una extensión del jacobiano, donde el cálculo tensorial debe entenderse como la representación del objeto tensorial y secundariamente las componentes.

TENSORES e INVARIANTES TENSORIALES

1. El espacio afín n-dimensional

En el estudio de un determinado punto, sin ambigüedad, en el espacio físico, utilizando las coordenadas de sus puntos, es necesario evaluar la correspondencia biunívoca entre los puntos y sus coordenadas, para lo cual es necesario disgregar el espacio de estudio en sub espacios, a los cuales se debe definir las coordenadas que correspondan.

El espacio afín n-dimensional “es el espacio entre cuyos puntos y los conjuntos de n números reales cualesquiera x_1, x_2, \dots, x_n , se puede establecer una correspondencia biunívoca” (1). Las coordenadas son cartesianas infinitas del espacio, donde las x_i son las coordenadas del punto. Cualquier sistema de ecuaciones lineales

$$x'_i = \sum_{j=1}^n a_{ij}x_j + b_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

Tal que $\det(a_{ij}) \neq 0$

2. Los tensores cartesianos

La representación de las coordenadas cartesianas ortogonales, convencionalmente, son x_1, x_2, x_3 en vez de x, y, z . Y puede cambiarse a otras coordenadas de x_i a x_i' de otro sistema cartesiano y ortogonal y del mismo origen, el cual viene dado por las ecuaciones de la forma:

$$x_i' = a_{ih}x_h \quad (i = 1, 2, 3)$$

Donde los coeficientes a_{ih} son los cosenos de los ángulos de los ejes x_i y x_h' . La matriz (a_{ih}) de los coeficientes es ortogonal, y cumple con las siguientes condiciones siguientes:

$$a_{hi}a_{hj} = \delta_{ij}, \quad a_{ih}a_{jh} = \delta_{ij}$$

Donde δ_{ij} corresponde al delta de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$, si $i = j$; y $\delta_{ij} = 0$, si $i \neq j$). EL delta de Kronecker representa la propiedad de los determinantes que dice: “que la suma de los elementos de una fila por sus adjuntos es igual al determinante y la suma de los mismos elementos por los adjuntos de una línea paralela es nula”

3. El Teorema de Cayley – Hamilton

Cualquier tensor \mathbf{T} satisface su propia ecuación característica, es decir, si $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ son los autovalores de \mathbf{T} , podemos escribir:

$$(T)_{ij} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Y si estos autovalores satisfacen la ecuación: $\lambda^3 - \lambda^2 I_T + \lambda II_T - III_T = 0$, el tensor \mathbf{T} también la satisface, es decir:

$$T^3 - T^2 I_T + T II_T - III_T 1 = 0 \quad (2)$$

Una aplicación del teorema de Cayley – Hamilton es expresar la potencia de tensores \mathbf{T}^n como una combinación de \mathbf{T}^{n-1} , \mathbf{T}^{n-2} , \mathbf{T}^{n-3} . Si queremos obtener \mathbf{T}^4 queda:

$$T^3 \cdot T - T^2 \cdot T I_T + T \cdot T II_T - III_T 1 \cdot T = 0 \quad (3)$$

$$\Rightarrow T^4 = T^3 I_T - T^2 II_T + III_T T \quad (4)$$

Utilizando el teorema de Cayley – Hamilton podemos expresar el tercer invariante en función de las trazas, que será útil a la hora de obtener las derivadas parciales de los invariantes. Según el teorema de Cayley – Hamilton sigue siendo válida la expresión:

$$T^3 - I_T T^2 + II_T T - III_T 1 = 0 \quad (5)$$

Haciendo el doble producto escalar con el tensor identidad de segundo orden (1), la expresión queda:

$$T^3:1 - I_T T^2:1 + II_T T:1 - III_T 1:1 = 0:1 \quad (6)$$

Las siguientes relaciones son válidas: $T^3:1 = Tr(T^3)$, $T^2:1 = Tr(T^2)$, $T:1 = Tr(T)$, $1:1 = Tr(1) = 3$, $0:1 = Tr(0) = 0$. Reemplazando en la ecuación (6) se obtiene:

$$Tr(T^3) - I_T Tr(T^2) + II_T Tr(T) - \underbrace{III_T}_{=3} Tr(1) = 0$$

$$III_T = \frac{1}{2} [Tr(T^3) - I_T Tr(T^2) + II_T Tr(T)] \quad (7)$$

Reemplazando los valores de los invariantes I_T , II_T , dados por ecuación (7) obtenemos:

$$III_T = \frac{1}{3} \left\{ Tr(T^3) - \frac{3}{2} Tr(T^2) Tr(T) + \frac{1}{2} [Tr(T)]^3 \right\} \quad (8)$$

En notación indicial

$$III_T = \frac{1}{3} \left\{ T_{ij} T_{jk} T_{ki} - \frac{3}{2} T_{ij} T_{ji} T_{kk} + \frac{1}{2} T_{ii} T_{jj} T_{kk} \right\} \quad (9)$$

Aplicación del teorema de Cayley – Hamilton

Es válido para matrices cuadradas de orden n .

Sea la matriz cuadrada $\mathcal{A}_{n \times n}$. El determinante característico viene dado por:

$$|\lambda 1_{n \times n} - \mathcal{A}| = 0 \quad (10)$$

Donde $I_{n \times n}$ es la matriz identidad. Desarrollando el determinante se obtiene:

$$\lambda^n - I_1 \lambda^{n-1} + I_2 \lambda^{n-2} - \dots + (-1)^n I_n = 0 \quad (11)$$

Donde I_1, I_2, \dots, I_n son los invariantes de la matriz \mathcal{A} . Para el caso particular $n=3$ y si \mathcal{A} representa las componentes del tensor A tenemos que: $I_1 = I_A, I_2 = II_A, I_3 = III_A$.

Aplicando el teorema de Cayley – Hamilton se cumple que

$$\mathcal{A}^n - I_1 \mathcal{A}^{n-1} + I_2 \mathcal{A}^{n-2} - \dots + (-1)^n I_n 1 = 0 \quad (12)$$

A través de la relación (12) se puede obtener la inversa de la matriz $\mathcal{A}_{n \times n}$, por ello multiplicando todos los términos por \mathcal{A}^{-1} , resulta:

$$\mathcal{A}^n \mathcal{A}^{-1} - I_1 \mathcal{A}^{n-1} \mathcal{A}^{-1} + I_2 \mathcal{A}^{n-2} \mathcal{A}^{-1} - \dots + (-1)^n I_n 1 \mathcal{A}^{-1} = 0$$

$$\Rightarrow \mathcal{A}^{n-1} - I_1 \mathcal{A}^{n-2} + I_2 \mathcal{A}^{n-3} - \dots + (-1)^{n-1} I_{n-1} 1 + (-1)^n I_n \mathcal{A}^{-1} = 0 \quad (13)$$

Luego

$$\mathcal{A}^{-1} = \frac{(-1)^{n-1}}{I_n} \left(\mathcal{A}^{n-1} - I_1 \mathcal{A}^{n-2} + I_2 \mathcal{A}^{n-3} - \dots + (-1)^{n-1} I_{n-1} 1 \right) \quad (14)$$

El invariante $I_n = \det(\mathcal{A})$ luego, sólo habrá la inversa de \mathcal{A} si $I_n = \det(\mathcal{A}) \neq 0$

En algebra multilinear

En matemática, en el campo del álgebra multilinear y teoría de la representación, **las invariantes de tensores** son coeficientes del polinomio característico del tensor A:

$$p(\lambda) := \det(A - \lambda E)$$

Donde E es el tensor identidad y $\lambda \in \mathbb{C}$ es el indeterminante polinómico (es importante tener en cuenta que un indeterminante polinómico λ puede ser un no escalar tan grande como potente, escalando y sumando puede tener sentido, es decir, $p(A)$ es legítimo y de hecho, bastante útil.

Un invariante o tensor de orden cero es una expresión que toma la misma forma en cualquier sistema de coordenadas.

La primera invariante de un tensor A (I_A) $n \times n$, es el coeficiente de λ^{n-1} (el coeficiente para λ^n es siempre 1).

La segunda invariante (II_A) es el coeficiente para λ^{n-2} , etc., la invariante *enésima* (*nth*) es el término libre.

La definición de las **invariantes de tensores** y las notaciones específicas usadas en éste artículo fueron introducidas en el campo de la **Reología** por **Ronald Rivlin** y se han vuelto extremadamente populares. En efecto, aun la **traza** de un tensor A es denotada comúnmente como I_A en libros texto de reología.

1. PROPIEDADES:

La *primera invariante* (traza) es siempre la suma de los componentes de la diagonal:

$$I_A = A_{11} + A_{22} + \dots + A_{nn} = \text{tr}(A)$$

La invariante *n-ésima* es solo $\pm \det \mathbf{A}$, el determinante de A (hasta firmar).

La invariante no cambia con la rotación del sistema de coordenadas (son el objetivo).

Obviamente, cualquier función de las invariantes es también el objetivo.

2. CÁLCULO DE LAS INVARIANTES DE LOS TENSORES SIMÉTRICOS 3×3

Sea la matriz A:

$$A = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{bmatrix}$$

Se define la matriz **M** donde las componentes M_{ij} serán obtenidas a partir del determinante resultante de la matriz A al eliminar la línea i y la columna j. Para esto se aplica las *leyes de transformación de base* de las componentes de un tensor de segundo orden, es decir, si

cambia el sistema de coordenadas, debido a una rotación del sistema, las componentes también cambiarán. Entre los sistemas de coordenadas, las componentes están relacionadas entre si

$$M = \begin{bmatrix} \begin{vmatrix} A_{22}A_{23} \\ A_{32}A_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} A_{21}A_{23} \\ A_{32}A_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} A_{21}A_{22} \\ A_{31}A_{32} \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} A_{12}A_{13} \\ A_{32}A_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} A_{11}A_{13} \\ A_{31}A_{33} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} A_{11}A_{12} \\ A_{31}A_{32} \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} A_{12}A_{13} \\ A_{22}A_{23} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} A_{11}A_{13} \\ A_{21}A_{23} \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} A_{11}A_{12} \\ A_{21}A_{22} \end{vmatrix} \end{bmatrix}$$

La mayoría de los tensores utilizados en ingeniería son simétricos 3×3. Para este caso, las invariantes pueden ser calculadas como:

1. $I_A = tr(A) = A_{11} + A_{22} + A_{33} = A_1 + A_2 + A_3 =$ Invariante traza
2. $II_A = \frac{1}{2}((trA)^2 - tr(AA)) = A_{11}A_{22} + A_{22}A_{33} + A_{11}A_{33} - A_{12}A_{21} - A_{12}^2 - A_{13}^2 - A_{23}^2 =$ Invariante cuadrático
3. $III_A = det(A) =$ Invariante cúbico